

# Strukturelle und elektronische Eigenschaften binärer amorpher Aluminiumlegierungen mit Übergangsmetallen und Metallen der Seltenen Erden



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
CHEMNITZ

von der Fakultät für Naturwissenschaften der  
Technischen Universität Chemnitz genehmigte Dissertation zur  
Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dipl.-Phys. Martin Stiehler

geboren am 04.06.1979 in Schlema

eingereicht am 15.11.2011

Gutachter: Prof. Dr. Peter Häußler  
Prof. Dr. Manfred Albrecht

Tag der Verteidigung 03.02.2012



# Bibliographische Beschreibung

Martin Stiehler

## **Strukturelle und elektronische Eigenschaften binärer amorpher Aluminiumlegierungen mit Übergangsmetallen und Metallen der Seltenen Erden**

*Dissertation*, Technische Universität Chemnitz, 2011

107 Seiten, 43 Abbildungen, 1 Tabelle, 228 Literaturverweise

### **Referat**

Der Einfluss der d-Zustände der Übergangsmetalle auf die Strukturbildung in amorphen Legierungen ist bisher nur teilweise verstanden. Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, zusätzliche Beiträge zum Verständnis am Beispiel binärer amorpher Aluminiumlegierung mit Übergangsmetallen zu erarbeiten. Speziell standen dabei Legierungen mit einer Untergruppe der Übergangsmetalle, den Metallen der Seltenen Erden, im Vordergrund.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Schichten von  $\text{Al}_{100-x}\text{Ce}_x$  im Bereich von  $x = 15 \dots 80$  durch sequentielle Flash-Verdampfung bei 4,2 K im Hochvakuum hergestellt und durch Messungen des elektrischen Widerstandes und des Hall-Effekts elektronisch, sowie durch Transmissionselektronenbeugung strukturell charakterisiert. Ergänzend wurden Untersuchungen der Plasmaresonanz mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie durchgeführt. Im Bereich  $x = 25 \dots 60$  entstanden homogen amorphe Proben. Besonders die Strukturuntersuchungen wurden durch eine Oxidation des Materials erschwert.

Der Einfluss der Ce-4f-Elektronen manifestiert sich vor allem im Tieftemperatur- und Magnetowiderstand, die beide vom Kondo-Effekt dominiert werden. Der Hall-Effekt in Al-Ce wird im gesamten untersuchten Temperaturbereich (2 K ... 320 K) von anomalen Anteilen dominiert, welche skew-scattering-Effekten, ebenfalls aufgrund der Ce-4f-Elektronen, zugeschrieben werden. Bis hinunter zu 2 K trat keine makroskopische magnetische Ordnung auf. Im Bereich 2 ... 20 K wird auf das Vorliegen von Clustern geordneter magnetischer Momente geschlossen. Für  $T > 20$  K tritt paramagnetisches Verhalten auf. Hinsichtlich der strukturellen und elektronischen Eigenschaften lässt sich  $\alpha$ -Al-Ce in eine Gruppe mit  $\alpha$ -Al-(Sc,Y,La) einordnen. Im Sinne der Plasmaresonanz ordnet sich  $\alpha$ -Al-Ce exzellent in eine von anderen amorphen Al-Übergangsmetalllegierungen bekannte Systematik ein.

Weiterhin wurde, durch Hinzunahme von Ergebnissen zu binären amorphen Al-Übergangsmetalllegierungen aus der Literatur, gefunden, dass die Strukturbildung in diesen Systemen eng mit einem bekannten, jedoch noch ungeklärtem Strukturbildungseffekt verknüpft ist, der in flüssigen reinen Elementen auftritt. Dieser hat dort zum Ziel, eine Resonanz zwischen der statischen Struktur und dem elektronischen System aufzubauen, die mit einer mittleren Valenz von 1,5 Elektronen pro Atom verknüpft ist. Speziell die Strukturen der untersuchten amorphen Al-Seltenerdlegierungen sind jeweils über große Konzentrationsbereiche ebenfalls mit einer mittleren Valenz von 1,5 Elektronen pro Atom korreliert.

### **Schlagworte**

Amorphe Phase, Strukturbildung, Hall-Effekt, Hume-Rothery-Phasen, Elektronische Stabilisierung, Kondo-Effekt, Übergangsmetalle, Seltene Erden, Aluminium-Legierungen





*Nur wer nicht sucht, ist vor Irrtum sicher.*

– Albert EINSTEIN



# Abkürzungen, Konventionen, Schreibweisen & Symbole

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Begriffe und Symbole richten sich nach der in der Physik üblichen Nomenklatur. Chemische Elemente werden i.Allg. durch ihr Symbol abgekürzt. Speziell soll auf folgende Konventionen hingewiesen werden:

- Größen wie Wellenzahlen und reziproke Gittervektoren ( $k_F$ ,  $K_{pe}$ ,  $G$ , ...) werden als *Impulse* bezeichnet, obwohl sie dazu mit  $\hbar$  multipliziert werden müssten.
- Bei durch  $A_{100-x_B}B_{x_B}$  bezeichneten Legierungssystemen gibt  $x_B$  den Anteil des Elements  $B$  in at.% und entsprechend  $100-x_B$  den Anteil des Elements  $A$  an. Als Kurzschreibweise wird  $A-B$  verwendet. Bei  $Al_{100-x}Ce_x$  wird auf den Index an  $x$  verzichtet.
- Speziell bei den binären *Aluminium*legierungen wird die Schreibweise  $Al_{100-x_B}B_{x_B}$  verwendet, unabhängig von Valenz oder alphabetischer Stellung des Elements  $B$ .
- Für Größen, die von mittleren Valenzen  $\bar{Z}$  abhängen, gibt ein oberer Index die zur Berechnung benutzten Valenzen  $Z$  von Al und  $B$  (z.B.  $2k_F^{Z_{Al}|Z_B}$ , speziell für  $Z_B = Z_{TM}^{eff}$  nach Gl. (2.13):  $2k_F^{Z_{Al}|hy}$ ) oder eine mittlere Valenz  $\bar{Z}$  (z.B.  $2k_F^{1,5}$ ) an. Ob zur Berechnung  $\bar{n}_0^{th}$  bzw.  $\bar{n}_0^{ex}$  benutzt wurde, gibt der zusätzliche obere Index <sup>th</sup> bzw. <sup>ex</sup> an. Allgemein gibt <sup>th</sup> bzw. <sup>ex</sup> an, ob eine Größe theoretisch oder experimentell erhalten wurde.
- Literaturwerte sind in allen Darstellungen **violett** eingetragen.
- Vektoren werden einfach unterstrichen dargestellt, bspw.  $\underline{k}$ .
- Im Text häufig wiederkehrende Abkürzungen und spezielle Symbole sind im Folgenden aufgeführt (meist wurde die in der Literatur übliche englische Form gewählt):

ACO	winkelkorrelierte Ordnung nach engl. <u>angular correlated order</u>	mKE	<u>magnetischer KONDO-Effekt</u>
aHE	<u>anomaler HE</u>	MWS	<u>Magnetowiderstand</u>
<i>a</i>	amorphe Phase	NTC	<u>negativer TC</u>
<i>c</i>	kristalline Phase	nHE	<u>normaler HE</u>
CCD	<u>charge coupled devices</u>	OZ	<u>Ordnungszahl</u>
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie nach engl. <u>differential scanning calorimetry</u>	<i>pc</i>	polykristalline Phase
DRO	<u>Drehrohr</u> ofen	PE-NM	Polyvalentelement-Edelmetall(-Legierung) nach engl. <u>polyvalent-element noble-metal</u>
DTA	<u>Differentialthermoanalyse</u>	PES	<u>Photoelektronenspektroskopie</u>
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie nach engl. <u>energy dispersive X-ray spectroscopy</u>	PID	<u>proportional integral differential</u> (-Regelung)
EEI	Elektron-Elektron-Wechselwirkung nach engl. <u>electron electron interaction</u>	PTC	<u>positiver TC</u>
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie nach engl. <u>electron energy loss spectroscopy</u>	RDF	radiale Verteilungsfunktion nach engl. <u>radial distribution function</u>
EN	<u>Elektro</u> negativität	RE	Seltene Erde bzw. Seltenerdelement nach engl. <u>rare earth</u>
ETM	frühes Übergangsmetall nach engl. <u>early TM</u>	RKKY	<u>RUDERMAN-KITTEL-KASUYA-YOSIDA</u>
HE	<u>HALL</u> -Effekt	sKE	<u>struktureller KONDO-Effekt</u>
HF	Schwere Fermionen nach engl. <u>heavy fermions</u>	SPO	<u>sphärisch periodische Ordnung</u>
HM	<u>Hybridisierungsmodell</u>	TC	Temperaturkoeffizient des Widerstandes nach engl. <u>temperature coefficient</u> nach engl. <u>two level systems</u>
<i>i</i>	ikosaedrische Phase	TM	Übergangsmetallelement nach engl. <u>transition metal</u>
<i>l</i>	flüssige Phase	WL	schwache Lokalisierung nach engl. <u>weak localisation</u>
LTM	spätes Übergangsmetall nach engl. <u>late TM</u>		

$a$	Netzebenenabstand	$\underline{S}$	lokales magnetisches Moment eines Ions
$A$	Querschnittsfläche einer quaderförmigen Probe	$S(K)$	Strukturfaktor
$b$	Breite einer quaderförmigen Probe	$T$	Temperatur
$B$	magnetische Flussdichte [T]	$T_0$	charakteristische Temperatur von $\alpha$ -Al-Ce
$d$	Dicke einer quaderförmigen Probe	$T_{\text{an}}$	Anlasstemperatur
$e$	Elementarladung	$T_{\text{b}}$	Siedetemperatur
$D(E)$	elektronische Zustandsdichte	$T_{\text{C}}$	CURIE-Temperatur
$E, E(K)$	Energie, Dispersionsrelation	$T_{\text{coh}}$	Kohärenztemperatur der FERMI-Flüssigkeit
$E_{\text{F}}$	FERMI-Energie	$T_{\text{K}}$	KONDO-Temperatur
$E_{\text{P}}$	Plasmonenenergie	$T_{\text{m}}$	Schmelztemperatur
$\Delta E_{1/2}$	Halbwertsbreite des Plasmonenresonanzmaximums	$T_{\text{SG}}$	Spinglas-Temperatur
$\underline{E}_{\text{H}}, E_{\text{H}}$	HALL-Feld, Betrag des HALL-Feldes	$T_{\text{X}}$	Kristallisationstemperatur
$f(E, T)$	FERMI-DIRAC-Verteilungsfunktion	$U$	elektrische Spannung
$F_{\text{L}}$	LORENTZ-Kraft	$U_{\text{H}}$	HALL-Spannung
$g(r)$	Paarkorrelationsfunktion	$U_{\text{tot}}$	gesamte innere Energie des Materials
$G(r)$	reduzierte Paarverteilungsfunktion	$U_{\text{bs}}$	Bandstrukturanteil an der Gesamtenergie
$\underline{G}, G$	reziproker Gittervektor und dessen Betrag	$U_{\text{E}}$	EWALD-Energieanteil an der Gesamtenergie
$h$	plancksches Wirkungsquantum	$U_{\text{m}}$	magnetischer Energieanteil an der Gesamtenergie
$\hbar$	reduziertes plancksches Wirkungsquantum	$U_{\text{V}}$	Volumenanteil an der Gesamtenergie
$i$	Zählindex	$v(\underline{K})$	FOURIER-Transformierte des Pseudopotentials
$I$	elektrischer Strom	$v_{\text{c}}$	Driftgeschwindigkeit von Ladungsträgern
$I_{\text{eff}}$	effektiver Austauschkopplungskoeffizient	$x$	Ce-Anteil in $\text{Al}_{100-x}\text{Ce}_x$ -Legierungen
$I(K)$	Interferenzfunktion	$x_{\text{TM}}$	TM-Anteil in $\text{Al}_{100-x}\text{TM}_x$ -Legierungen
$j$	elektrische Stromdichte	$x_{\text{TM}}^{\text{voll}}$	TM-Anteil bei vollst. „Füllung“ der TM-d-Zustände
$k_{\text{B}}$	BOLTZMANN-Konstante	$Z, \bar{Z}$	Valenz, mittlere Valenz
$\underline{k}, k$	Wellenzahlvektor, Wellenzahl	$Z_{\text{TM}}^{\text{eff}}$	effektive TM-Valenz
$\underline{k}_0$	Wellenzahlvektor der einfallenden Elektronenwelle	$\alpha$	reduzierter Temperaturkoeffizient von $\rho$
$k_{\text{F}}, 2k_{\text{F}}$	FERMI-Wellenzahl, Durchmesser der FERMI-Kugel	$\beta$	Magnetowiderstandskonstante
$2k_{\text{F}}^{1,5}$	$2k_{\text{F}}$ berechnet für $\bar{Z} = 1,5 \frac{e}{a}$	$\gamma$	Abklingkoeffizient der RKKY-Oszillationen
$K$	Streuvektor	$\delta$	Magnetowiderstandskonstante
$K_0$	Nullstelle in $v(\underline{K})$	$\varepsilon_0$	Permittivität des Vakuums
$K_{\text{p}}$	dominantes Maximum in $S(K)$	$\varepsilon_{\text{r}}$	relative Permittivität der Ionen
$K_{\text{pe}}$	Durchmesser der Pseudo-BRILLOUIN-Zone bzw. Position des elektronisch induzierten Maximums in $S(K)$	$\varepsilon(\underline{K})$	dielektrische Funktion
$K_{\text{pp}}$	Vormaximum in $S(K)$	$\Theta$	Phasenverschiebung der FRIEDEL-Oszillationen
$l$	Länge einer quaderförmigen Probe	$\Theta_{\text{m}}$	Phasenverschiebung der RKKY-Oszillationen
$M$	Magnetisierung	$\lambda$	Wellenlänge
$M_{\text{S}}$	Sättigungsmagnetisierung	$\lambda_{\text{F}}$	FERMI-Wellenlänge
$m_{\text{e}}$	Masse des freien Elektrons	$\lambda_{\text{Fr}}$	FRIEDEL-Wellenlänge
$m^*$	effektive Ladungsträgermasse	$\lambda_{\text{pe}}$	Wellenlänge der Teilchenzahldichteoszillationen
$n$	Zählindex	$\mu_{\text{c}}$	Ladungsträgerbeweglichkeit
$n_0, \bar{n}_0$	Teilchen(zahl)dichte, mittleres $n_0$	$\mu_0$	Permeabilität des Vakuums
$n_{\text{c}}$	Ladungsträger(zahl)dichte	$\mu(T)$	chemisches Potential der Elektronen
$n_{\text{e}}, \bar{n}_{\text{e}}$	Elektronen(zahl)dichte, mittleres $n_{\text{e}}$	$\xi_i$	Koeffizienten der verallgemeinerten SPO
$p$	Impuls	$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand
$p_{\text{V}}$	Dampfdruck	$\rho_{\text{H}}$	spezifischer HALL-Widerstand
$q_{\text{c}}$	Ladungsträgerladung	$\rho_{\text{plas}}$	spezifischer Widerstand aus Plasmaresonanz
$r$	Abstand	$\sigma(E)$	Spektralleitfähigkeit
$r_{\text{A}}$	kovalenter Atomradius	$\sigma(T)$	elektrische Leitfähigkeit
$r^{\text{Fr}}$	Schalenabstand der SPO	$\sigma_{\text{H}}(E)$	spektrale HALL-Leitfähigkeit
$r^{\tau}$	Schalenabstand der ACO	$\tau$	Goldener Schnitt (ACO)
$R$	elektrischer Widerstand	$\tau_{\text{P}}, \tau_{\text{T}}$	Relaxationszeiten
$R^{\text{H}}$	HALL-Widerstand	$\phi$	Paarpotential
$R_{\text{H}}$	HALL-Koeffizient	$\phi_{\text{eff}}$	effektives Paarpotential
$R_{\text{H}}^{\text{l}}$	Niedrigfeld-HALL-Koeffizient	$\phi_{\text{rep}}$	abstoßender Anteil des effektiven Paarpotentials
$R_{\text{H}}^{\text{h}}$	Hochfeld-HALL-Koeffizient	$\phi_{\text{osz}}$	oszillierender Anteil des effektiven Paarpotentials
$R_{\text{H}}^{\text{p}}$	HALL-Koeffizient im paramagnetischen Regime	$\Phi_{\text{bs}}$	Bandstrukturcharakteristik
$R_0$	normaler HALL-Koeffizient	$\chi_{\text{m}}(B, T)$	magnetische Suszeptibilität
$R_{\text{a}}$	anomaler HALL-Koeffizient	$\chi(\underline{K})$	Störungscharakteristik
$R_{\text{s}}$	spontaner HALL-Koeffizient	$\omega$	Kreisfrequenz dynamischer Anregungen
		$\omega_{\text{P}}$	Plasmafrequenz

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>15</b>
2.1	Elektronische Stabilisierung im Kristallinen . . . . .	15
2.2	Elektronische Stabilisierung im Amorphen . . . . .	16
2.3	Elektronische Stabilisierung und Pseudopotentialtheorie . . . . .	18
2.4	Variabilität des elektronischen Systems . . . . .	21
2.5	Die Möglichkeit weiterer Resonanzen . . . . .	22
2.6	Einfluss magnetischer Momente . . . . .	24
2.6.1	RKKY-Wechselwirkung . . . . .	24
2.6.2	KONDO-Effekt und Schwere Fermionen . . . . .	24
2.7	Elektronischer Transport . . . . .	26
2.7.1	Elektrischer Widerstand . . . . .	26
2.7.2	HALL-Effekt und Magnetowiderstand . . . . .	28
2.8	Dielektrische Funktion und Plasmaresonanz . . . . .	32
2.9	Die Seltenen Erden . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>37</b>
3.1	Probenpräparation . . . . .	37
3.2	Apparaturen und Messmethoden . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>41</b>
4.1	Hybridisierungseffekte in $a$ -Al-TM-Systemen . . . . .	41
4.2	Statische Struktur von $a$ -Al-Ce . . . . .	49
4.3	Statische Struktur von $a$ -Al-(Sc,Y,La) . . . . .	56
4.4	Elektrischer Widerstand von $a$ -Al-Ce . . . . .	57
4.4.1	Temperverhalten für $T \leq 320$ K . . . . .	57
4.4.2	Temperverhalten für $T > 320$ K und thermische Stabilität . . . . .	58
4.4.3	Konzentrationsabhängigkeit des Widerstandes . . . . .	61
4.4.4	Tiefemperatur- und Magnetowiderstand . . . . .	65
4.5	HALL-Effekt von $a$ -Al-Ce . . . . .	68
4.5.1	HALL-Effekt bei $T \leq 20$ K . . . . .	69
4.5.2	HALL-Effekt bei $T > 20$ K . . . . .	72
4.5.3	Temperaturabhängigkeit des HALL-Effektes . . . . .	73
4.6	Plasmaresonanz von $a$ -Al-Ce . . . . .	75
4.7	Ausblick . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>79</b>
<b>A</b>	<b>Zur Auswertung von Struktur und HALL-Effekt</b>	<b>81</b>
<b>B</b>	<b>Fehlerbetrachtung</b>	<b>82</b>
<b>C</b>	<b>Weitere Ergebnisdarstellungen</b>	<b>83</b>
	<b>Literatur</b>	<b>85</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	JONES-Zonen . . . . .	12
2.1	Energieaufspaltung und Lücke in der Zustandsdichte . . . . .	15
2.2	Sphärisch periodische Ordnung . . . . .	17
2.3	Pseudopotentialtheorie im $k$ -Raum . . . . .	19
2.4	Pseudopotentialtheorie im $r$ -Raum und RKKY-Oszillationen . . . . .	20
2.5	Zustandsdichte im KONDO-Fall . . . . .	25
2.6	Schematischer Strukturfaktor . . . . .	27
2.7	HALL-Geometrie . . . . .	29
2.8	Elektronenkonfigurationen der Lanthanoide . . . . .	34
2.9	Phasendiagramme von Al-(Sc,Y,La,Ce) . . . . .	35
3.1	Probenhalter . . . . .	38
3.2	Kryostat (schematisch) . . . . .	39
4.1	Konzentrationsabhängigkeiten von $a$ -Al-(Ca,Sc,Ti,V,Cr) . . . . .	42
4.2	Konzentrationsabhängigkeiten von $a$ -Al-(Mn,Fe,Co,Ni,Cu) . . . . .	43
4.3	$K_{pe}(x)$ von $a$ -Al-(Ca,Sc,Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu) und verschiedene Modelle . . . . .	45
4.4	Exemplarische Beugungsbilder von $a$ -Al-Ce . . . . .	49
4.5	$I(K)$ und $G(r)$ von $a$ -Al-Ce . . . . .	50
4.6	Maxima von $I(K)$ , $G(r)$ und $\bar{n}_0^{ex}$ für $a$ -Al-Ce als Funktion von $x$ . . . . .	52
4.7	Widerstandsänderung beim Belüften . . . . .	53
4.8	$I(K)$ und $G(r)$ von $a$ -Al-Ce (vergrößert) . . . . .	54
4.9	$I(K)$ für $a$ -Al-Ce aus der Literatur . . . . .	55
4.10	$K_{pe}$ für $a$ -Al-(Sc,Y,La,Ce) . . . . .	56
4.11	Beispielhafte $R(T)$ (tiefe $T$ ) . . . . .	58
4.12	Normierte Widerstände für $T \leq 320$ K . . . . .	59
4.13	Beispielhaftes $R(T)$ (hohe $T$ ) . . . . .	60
4.14	Charakteristische Temperaturen von $a$ -Al-Ce . . . . .	61
4.15	Reversible Widerstandsänderungen . . . . .	62
4.16	Spezifische Widerstände und Temperaturkoeffizienten von $a$ -Al-Ce . . . . .	63
4.17	Widerstand und Temperaturkoeffizient von $a$ -Al-(Ti,Sc,Y,La,Ca,Ce) . . . . .	64
4.18	KONDO-Effekt in $a$ -(Al,Si)-Ce . . . . .	65
4.19	Magnetowiderstand bei 2 K, 4, 2 K und 20 K . . . . .	66
4.20	Inverse magnetische Suszeptibilität für $x = 65$ . . . . .	67
4.21	HALL-Effekt exemplarisch . . . . .	68
4.22	HALL-Effekt als Funktion von $x$ bzw. $T$ . . . . .	70
4.23	Niedrigfeld-HALL-Effekt verschiedener Systeme . . . . .	71
4.24	Normierter HALL-Koeffizient und Suszeptibilität als Funktion von $T$ ( $x = 65$ ) . . . . .	73
4.25	Temperaturabhängigkeit des HALL-Effektes . . . . .	74
4.26	Elektronenenergieverlustspektren von $a$ -Al-Ce . . . . .	75
4.27	Elektronendichten aus Plasmaresonanz von Al-Ce . . . . .	76
4.28	Spezifischer Widerstand aus Plasmaresonanzdaten . . . . .	77
A.1	Beispielhafte reduzierte Atomverteilungsfunktion . . . . .	81
C.1	Normierte Widerstände für $T > 320$ K . . . . .	83
C.2	Normierte Widerstände für den gesamten Temperaturbereich . . . . .	84

---

# 1 Einleitung

Das Erkennen einfacher Regeln hinter komplexen Sachverhalten ist eine der wichtigsten Aufgaben der Naturwissenschaften. Einen solchen Sachverhalt stellt das Phänomen der Strukturbildung dar. Sie spielt sich auf den verschiedensten Längenskalen von der Elementarteilchenphysik bis hin zur Kosmologie ab. Die zugrundeliegenden Mechanismen sind daher seit langer Zeit Gegenstand kontroverser Diskussionen und es stellt sich die Frage, ob sich für diese Vielschichtigkeit eine einheitliche Beschreibung finden lässt, die mit möglichst wenigen Grundannahmen auskommt. Es scheint, als lassen sich zwei Hauptrichtungen erkennen. Auf der einen Seite steht die *entropische* Betrachtung, welche das Streben nach möglichst hoher Entropie auch als Antrieb der Strukturbildung ansieht [Bec99]. Auf der anderen Seite steht die *energetische* Betrachtungsweise, welche Strukturen möglichst kleiner Gesamtenergie als bevorzugt herausstellt. Verfolgt die Natur hier zwei unterschiedliche Konzepte oder lassen sich beide Betrachtungsweisen in Einklang bringen? Mehr noch stellt sich die Frage, wie unter Kenntnis des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik und dessen statistischer Deutung überhaupt die Bildung geordneter Strukturen erfolgen soll, da eine Entropieerhöhung mit einer vergrößerten *Unordnung* in Verbindung gebracht wird. Das Streben nach einem energetisch möglichst tief liegenden Zustand hingegen erscheint bereits aus der alltäglichen Anschauung heraus viel eher nachvollziehbar. Aber auch diese Betrachtungsweise birgt Probleme, denn aus dem Energieerhaltungssatz folgt, dass die Abnahme der Energie im betrachteten System mit dem Anstieg der Energie in anderen Systemen verbunden ist, was, global betrachtet, keinen Vorteil bringt.

Eine Lösung des Dilemmas könnte sich dann ergeben, wenn die während der Strukturbildung produzierte Entropie mit bilanziert würde [Fal76, Her00, Häu11]. So wäre ein Endzustand des betrachteten Systems sowohl geringerer Energie als auch Entropie dann denkbar, wenn die Entropieproduktion auf dem Weg zu diesem Endzustand die Entropieverringerung überkompensiert. Zusätzlich ist der Fluss der freigewordenen Energie aus dem betrachteten System mit weiterer Produktion von Entropie verbunden [Fal76]. Die Maximierung der Entropie auf dem Weg zur Minimierung der Energie scheint somit das Ziel der Strukturbildung zu sein und nicht die Minimierung der Energie des betrachteten Systems selbst. Letzteres ist nur ein effektives Mittel um eine Entropieerhöhung voranzutreiben. Daher ist es in vielen Fällen ausreichend, die Stabilisierung von Systemen durch Minimierung ihrer Energie zu erklären.

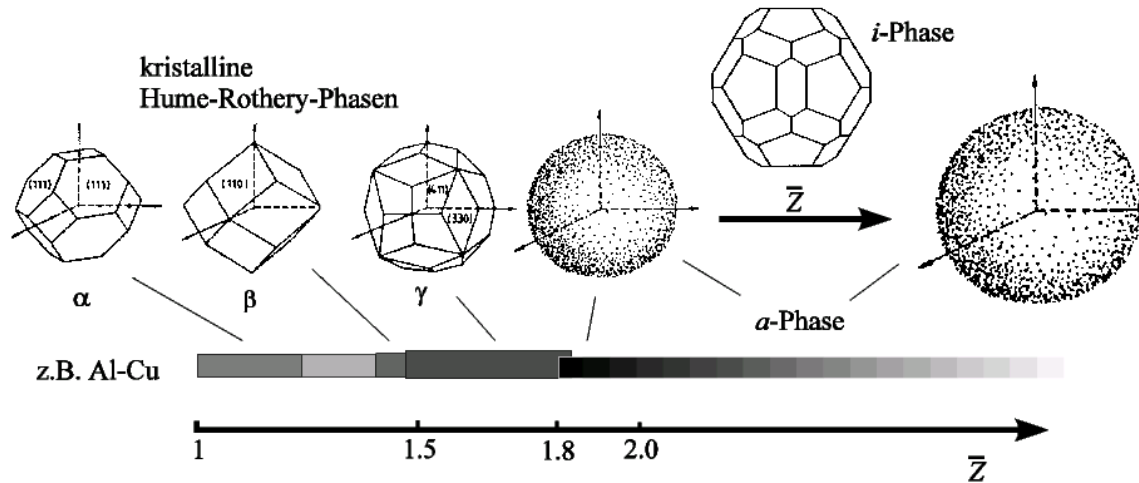
Speziell in der Physik kondensierter Materie wird das Prinzip der Energieminimierung bei der Erklärung von Strukturbildungsvorgängen seit langem erfolgreich angewandt. Eines der herausragendsten Beispiele ist die in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts durch HUME-ROTHERY, nach akribischem Vergleich vieler binärer Legierungssysteme, sog. Festkörperlösungen,<sup>1</sup> gefundene systematische Abhängigkeit deren Kristallstrukturen nur von der *mittleren Valenz* der Legierungen, nicht aber von den speziellen involvierten Elementen (Abb. 1.1). MOTT und JONES konnten dies als Effekt einer globalen Wechselwirkung zwischen dem *Subsystem* der *statischen Struktur* (repräsentiert durch die BRILLOUIN-Zone) und dem *elektronischen Subsystem* (repräsentiert durch die FERMI-Kugel) interpretieren [Hum26, Mot36, Jon62].<sup>2</sup> Dabei wird davon ausgegangen, dass es bei Übereinstimmung des Randes der FERMI-Kugel mit dem Rand der BRILLOUIN-Zone zu einer Absenkung besetzter elektronischer Zustände kommt, die nicht von einer Anhebung kompensiert wird, woraus

---

<sup>1</sup>Für das Zustandekommen dieser formulierte HUME-ROTHERY mehrere empirische Kriterien, die deren Bestandteile zu erfüllen hatten. Es konnte aber später gezeigt werden, dass mit dem zugrundeliegenden Effekt auch die Strukturbildung in vielen weiteren Materialien beschrieben werden kann [Sti07].

<sup>2</sup>Die hier benutzte Terminologie zur Beschreibung der Ergebnisse von MOTT und JONES versteht sich als „Übersetzung“ in „moderne“ Begriffe [Now99], die so nicht von den Autoren genutzt wurden.

schließlich der energetisch günstigere Zustand und damit eine Stabilisierung des Gesamtsystems resultiert. Dies wird als *elektronische* oder HUME-ROTHERY-Stabilisierung bezeichnet. Bemerkenswert an dieser Beschreibung ist die besondere Relevanz globaler Einflüsse, die bei der Beschreibung von Strukturbildungsphänomenen oft gegenüber rein lokalen Einflüssen vernachlässigt werden. HUME-ROTHERY-artige Mechanismen werden bis heute als wichtiges Mittel der Strukturvorhersage genutzt [Fen10, Miz11].



**Abbildung 1.1:** BRILLOUIN- und JONES-Zonen<sup>3</sup> von Al-Cu(-Fe)-Legierungen in Abhängigkeit der mittleren Valenz für die  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Messing-,  $a$ - und  $i$ -Phase [Poo92]. Die ikosaedrische ( $i$ ) Phase (Al-Cu-Fe) liegt in ihrer Zusammensetzung oft innerhalb des amorphen ( $a$ ) Bereiches (nach [Mad00]).

Für die Beschreibung der Übereinstimmung der Größen des elektronischen Systems (FERMI-Kugel im  $k$ -Raum bzw. Elektronendichteschwankungen im  $r$ -Raum) und der statischen Struktur (BRILLOUIN-Zone im  $k$ -Raum bzw. Teilchendichteschwankungen im  $r$ -Raum) wurde in jüngerer Zeit der Begriff *Resonanz* [Now99] geprägt. Dies lässt sich im Sinne der Resonanz in einem Hohlraumresonator oder einem Musikinstrument verstehen. Stimmen mechanische Abmessungen eines solchen Resonators (analog der statischen Struktur im Kristall) mit der Wellenlänge der elektromagnetischen oder mechanischen Welle (analog zum elektronischen System) überein, kommt es zur Resonanz. Das Erreichen von Resonanz ist somit gleichbedeutend mit dem Erreichen des Zustandes minimaler Energie und maximaler Entropieproduktion auf dem Wege dorthin.

Der Legierung stehen verschiedene *Freiheitsgrade*<sup>4</sup> beider Subsysteme zur Verfügung, um der Resonanz möglichst nahe zu kommen. Dies ist umso leichter möglich, je mehr Freiheitsgrade vorhanden sind. Durch Änderung der Zusammensetzung der Legierung ändert sich neben der *mittleren* Valenz auch die *mittlere* Teilchenzahldichte und damit der Durchmesser der FERMI-Kugel. Dieser stimmt dann i.Allg. nicht mehr mit dem Zonenrand überein. Um die vorteilhafte Situation wieder herzustellen, tendiert das System dazu, die Kristallstruktur so zu verändern, dass durch die Form der neuen BRILLOUIN-Zone die Resonanz wiederhergestellt wird. Dies entspricht gerade der ursprünglichen Beobachtung von HUME-ROTHERY.

<sup>3</sup>Die JONES-Zone lässt sich als aus Teilen verschiedener BRILLOUIN-Zonen zusammengesetzt denken, die in der jeweiligen Raumrichtung dem FERMI-Körper am nächsten liegen. Diese Zone lässt sich empirisch aus den intensivsten Beugungsmaxima konstruieren.

<sup>4</sup>Der Begriff *Freiheitsgrad*, wie er hier genutzt wird, sollte nicht mit der thermodynamischen Definition verwechselt werden.



---

Das Modell der elektronischen Stabilisierung bzw. das Resonanzmodell wurde auch auf *amorphe* (*a*) und *flüssige* (*l*) Systeme erweitert [Nag75, Häu81, Häu83a, Häu92]. Diese gelten als Vorstufe kristalliner Ordnung und sind seit vielen Jahren ergiebige Forschungsobjekte als Modellsystem der resonanzoptimierten Strukturbildung [Häu05]. Die langreichweitige planare Ordnung des Kristalls wird von einer kurz- bis mittelreichweitigen *sphärisch periodischen Ordnung* (SPO) abgelöst [Häu83a], die sowohl im Orts- als auch im Impulsraum zu den isotropen Eigenschaften führen, die den Vorteil dieser Phase für die Erforschung von Strukturbildungsszenarien ausmachen. Die BRILLOUIN-Zonen werden von sog. *Pseudo*-BRILLOUIN-Zonen (Abb. 1.1) abgelöst und statt Bandlücken treten i.Allg. nur sog. *Pseudobandlücken* auf. Zwar wird die elektronische Zustandsdichte hierbei nicht bis auf Null reduziert, jedoch ist die Resonanz wegen der Isotropie in alle Raumrichtungen wirksam. Einen weiteren Vorzug amorpher Systeme stellt die kontinuierliche Mischbarkeit der Bestandteile über weite Konzentrationsbereiche dar, wodurch Proben mit Zusammensetzungen hergestellt werden können, die im kristallinen Falle in heterogene Gemische verschiedener Struktur und Zusammensetzung zerfallen würden.

Neben der Anpassung des Subsystems der statischen Struktur an die Vorgaben des elektronischen Systems wurden auch Mechanismen gefunden, die auf unterschiedliche Weise das elektronische System der statischen Struktur anpassen. Bspw. existieren in kristallinen Systemen zwischen den kritischen Valenzen, bei denen die von HUME-ROTHERY gefundenen Strukturumwandlungen auftreten, weitere Effekte, die die Resonanz auch in diesen Bereichen aufrecht zu erhalten versuchen. Hier wurde z.B. das Auftreten von Fehlstellen und Gitterverzerrungen berichtet [Hum62]. In amorphen Systemen konnten zwei extreme Beispiele gefunden werden [Bar03, Mad99]. Dies sind zum einen die *a*-Na-Sn-Legierungen, bei denen es durch Abgabe des Leuchtelektrons des Natriums zu einer Verkleinerung des Atomradius und somit zu einer Erhöhung der Teilchen- und damit Elektronendichte kommt [Mad99]. Die daraus resultierende Vergrößerung der FERMI-Kugel stellt hier den entscheidenden Prozess zur weiteren Optimierung der Resonanz dar. Zum anderen wurde in amorphen Aluminium-3d-Übergangsmetall-Legierungen gefunden, dass das Übergangsmetall (TM) unbesetzte 3d-Zustände im Bereich der FERMI-Kante durch eine Hybridisierung mit Al-3p-Zuständen anscheinend so zu nutzen vermag, dass der Durchmesser der FERMI-Kugel in geeignetem Maße verringert wird, um Resonanz zu erreichen. Um diesen Effekt näher zu untersuchen wurden in der Vergangenheit die binären Systeme *a*-Al-TM mit TM=Y, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu untersucht [Ple10, Mü107, Dai08, Wer04, Gie06, Sti04, Bar03, Lan00, Her90, Dec01, Lam80, Fel90]. Die Ergebnisse dazu sollen in der vorliegenden Arbeit teilweise neu interpretiert werden.

Reine Elemente sind dagegen relativ inflexibel, da sie keine intrinsische Möglichkeit besitzen ihren FERMI-Kugel-Durchmesser zu variieren. Eine Beeinflussung ist aber bspw. durch extrinsische Einflüsse wie Temperatur oder Druck möglich, die die charakteristischen Abmessungen der Subsysteme unterschiedlich verändern können. Aus deren Inflexibilität folgt aber auch, dass nur wenige reine Elemente amorph herstellbar sind. Vereinzelt treten aber zusätzliche strukturelle Freiheitsgrade, wie z.B. *Winkelkorrelationen* bei den amorphen Halbleiterelementen, auf [Bar03]. Bei *flüssigen* reinen Elementen haben sich interessante Systematiken gezeigt, die noch ihrer vollständigen Aufklärung harren [Häu03, Häu11].

Allgemein kann man also sagen, dass sich das elektronische System und die statische Struktur durch eine *gegenseitige resonanzartige Wechselwirkung* aneinander anzupassen versuchen, um die Energie des Gesamtsystems durch Ausbildung von (Pseudo)-Bandlücken zu minimieren. Folglich ist nicht die mittlere Valenz allein, wie bspw. von HUME-ROTHERY angenommen, als die relevante Größe anzusehen, sondern die Elektronendichte [Sti07].

In der vorliegenden Arbeit standen nun hauptsächlich Al-Legierungen mit Elementen einer besonderen Gruppe innerhalb der Übergangsmetalle im Mittelpunkt. Diese sogenannten *Metalle der Seltenen Erden*, oder oft kurz nur *Seltene Erden* (RE), umfassen neben Sc, Y und La auch die Reihe der sog. Lanthanoiden. Bei letzteren wird mit steigender Ordnungszahl bis zu Lu das stark lokalisierte 4f-Niveau sukzessive aufgefüllt. Die Einordnung der genannten Elemente in die Gruppe der Seltenen Erden folgt aus deren chemischen Ähnlichkeit, wodurch sich die einzelnen Seltenen Erden hauptsächlich in magnetischen Eigenschaften aufgrund der unterschiedlichen Anzahl der 4f-Elektronen unterscheiden. Für Legierungen bedeutet dies, dass sich beim Austausch eines Seltenerdelements durch ein anderes ebenfalls hauptsächlich nur die magnetischen Eigenschaften ändern sollten. Dadurch kann die Auswirkung magnetischer Momente auf die Strukturbildung „ungestört“ untersucht werden. Neben den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnissen zu  $\alpha$ -Al-Ce, werden dazu auch solche zu  $\alpha$ -Al-(Sc,Y,La) aus der Literatur herangezogen. Des Weiteren erfolgt eine Einordnung all dieser Ergebnisse in den Rahmen bekannter Ergebnisse zu binären  $\alpha$ -Al-TM-Systemen.

Das Spektrum der physikalischen Effekte in Ce-Verbindungen ist reichhaltig und damit seit mehreren Jahrzehnten Gegenstand vieler Untersuchungen. Ein vollständiges Verständnis ist bis heute nicht erreicht. Hierbei stellen gerade die Ce-Legierungen mit Al, hauptsächlich in der kristallinen Phase, eine bedeutende Untergruppe dar. Bspw. gilt  $\text{Al}_3\text{Ce}$  als das archetypische Schwere-Fermionen-System [And09]. Weiterhin ist als wichtiger Effekt der sog. Volumenkolaps in Ce-Systemen zu nennen, der sowohl unter äußerem (mechanischem) Druck als auch durch Abkühlung oder Legieren (chemischer Druck) auftritt [Bri27, Dec11]. Die Untersuchung von Ce-Legierungen in der amorphen Phase begann Mitte der 1980er Jahre [Cro85]. Eine tiefere Analyse aller Aspekte der durch Ce verursachten Effekte auf die untersuchten Systeme würde aber über die im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Mittel hinaus gehen.

Neben der Charakterisierung der Proben hinsichtlich der atomaren Struktur und der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes, soll in der vorliegenden Arbeit die Messung des HALL-Effektes eine bedeutende Rolle einnehmen. Von den kristallinen Gegenständen ist bekannt, dass sie positive und außerordentlich hohe HALL-Koeffizienten aufweisen, die solche in vergleichbaren Systemen, bspw. mit La, Y, Lu, etc. statt Ce, um mehrere Größenordnungen übertreffen können [Col85, Fer87, Slu04]. Bei tiefen Temperaturen werden starke Temperaturabhängigkeiten beobachtet [Had86, Fer87]. Inwieweit sich diese Ergebnisse in den amorphen Legierungen widerspiegeln, ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Während die Elektronegativitäten vieler TM größer als die von Al sind, ist die Situation bei den RE gerade umgekehrt, worin auch der Ursprung des abweichenden Verhaltens im elektronischen Transport der Systeme  $\alpha$ -Al-(Y,Sc,Ti,V) im Vergleich zu den  $\alpha$ -Al-Legierungen mit den späten 3d-TM vermutet wurde [Sti07, Mül07, Sti09, Ple10, Gie06]. Ob dies zutrifft und wie sich  $\alpha$ -Al-Ce verhält, ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Von Interesse ist auch die Untersuchung der Plasmaresonanz, die bei den  $\alpha$ -Al-TM Legierungen eine ungeklärte Systematik aufzeigt [Sti07a]. Das Vorhandensein einer ähnlichen Systematik bei den Al-RE-Legierungen könnte Hinweise auf deren Ursprung liefern.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert. In Kapitel 2 wird auf die physikalischen Grundlagen eingegangen, die später zur Interpretation der Messergebnisse notwendig sind. Kapitel 3 stellt die Probenherstellung und die verwendeten Anlagen und Methoden vor. In Kapitel 4 werden die erhaltenen Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Kapitel 5 fasst die Arbeit zusammen.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel soll auf die Grundlagen der in der Einleitung erwähnten strukturbildenden Effekte eingegangen werden. Beginnend mit dem kristallinen Fall soll die Beschreibung auf amorphe Systeme und verschiedene Szenarien der Resonanzoptimierung ausgedehnt werden. Weiterhin sollen Grundlagen zum elektronischen Transport, zum KONDO-Effekt und zu den Seltenen Erden besprochen werden.

### 2.1 Elektronische Stabilisierung im Kristallinen

Das Ziel der elektronischen Stabilisierung ist das Hervorrufen einer Bandlücke oder Pseudobandlücke an der FERMI-Kante [Häu05]. Das Entstehen solcher Lücken lässt sich mittels verschiedener Herangehensweisen erklären, sich jedoch relativ anschaulich durch Interferenz von Elektronenwellen im Festkörper verstehen. Diese Elektronenwellen mit den Wellenlängen

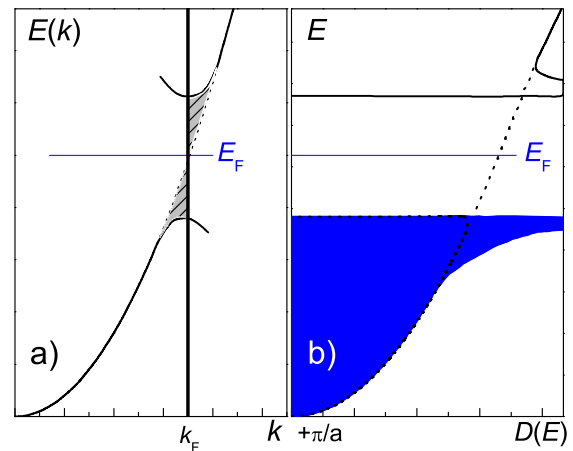
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi}{k} \quad , \quad (2.1)$$

der Wellenzahl  $k$  bzw. dem Impuls  $p = \hbar k$  werden fortwährend an den Ionen gestreut, wodurch Elementarwellen im Sinne von HUYGENS so erzeugt werden, dass kollektiv betrachtet eine Reflexion der einlaufenden ebenen Wellen an Netzebenen stattfindet. Für bestimmte Wellenlängen führt diese BRAGG-Reflexion zur Ausbildung stehender Wellen zwischen Netzebenen. Diese Elektronen werden dadurch *lokalisiert*. Für die notwendige Überlagerung von ein- und auslaufender Welle existieren zwei Lösungen – die *antisymmetrische* und die *symmetrische* Linearkombination. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der zugehörigen Elektronen ist in einem Falle an den Kernorten und im anderen Falle dazwischen maximal. Beiden Fällen können unterschiedliche Energieeigenwerte zugeordnet werden.<sup>5</sup>

Im Impulsraum ( $k$ -Raum) entspricht dies der Situation, dass der entsprechende  $k$ -Wert auf dem Rand einer BRILLOUIN-Zone liegt. Es kommt so zur *Aufhebung der Entartung* von elektronischen Zuständen am Rande von BRILLOUIN-Zonen (Abb. 2.1a) und zur Entstehung der *Energielücke* in der elektronischen Zustandsdichte (Abb. 2.1b).

Ist nun der Durchmesser der FERMI-Kugel gerade so groß, dass in der betrachteten Raumrichtung ihr Rand mit dem Rand der BRILLOUIN-Zone übereinstimmt, liegt die FERMI-Energie

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \quad , \quad (2.2)$$



**Abbildung 2.1:** a) Dispersionsrelation der Elektronen mit Aufspaltung am Rand der BRILLOUIN-Zone und b) entsprechende elektronische Zustandsdichte  $D(E)$  mit Energielücke. Besetzte Zustände sind **blau** markiert (nach [Bar03]).

<sup>5</sup>Welche der beiden Linearkombinationen den energetisch günstigeren Zustand repräsentiert, hängt vom Vorzeichen des fouriertransformierten Pseudopotentials  $v(\underline{K})$  an der Grenze der BRILLOUIN-Zone ab [Hei70, Ash05].

gerade in dieser Lücke und es kommt so zu einer energetischen Absenkung besetzter Zustände, die nicht von einer gleichzeitigen Anhebung besetzter Zustände kompensiert wird. Die Energie des Gesamtsystems wird verringert und dieses damit stabiler als ohne Lücke. Dies ist gerade der Fall, bei dem sich das *elektronische Subsystem* und das *Subsystem der statischen Struktur* in *Resonanz* miteinander befinden [Now99], d.h. beide können besonders einfach Impulse der Größe  $G = 2k_F$  austauschen. Mit  $G = |\underline{G}|$ , dem Betrag eines reziproken Gittervektors in der betrachteten Raumrichtung, ergibt sich die zugehörige *Resonanzbedingung*

$$G = 2k_F \quad . \quad (2.3)$$

Damit ergibt sich auch die Erklärung für die eingangs erwähnten HUME-ROTHERY-Phasen [Mot36, Hum26] (Abb. 1.1). Bei den jeweils zugehörigen mittleren Valenzen  $\bar{Z}$  ist der Radius

$$k_F = \sqrt[3]{3\pi^2\bar{n}_e} = \sqrt[3]{3\pi^2\bar{n}_0\bar{Z}} \quad , \quad (2.4)$$

der FERMI-Kugel etwa gerade so groß, dass dieser mit dem Rand der BRILLOUIN-Zone bei  $k = \frac{G}{2}$  übereinstimmt. Dabei ist  $\bar{n}_0$  die mittlere Teilchenzahldichte (Atomzahldichte) in der Legierung und  $\bar{n}_e = \bar{n}_0\bar{Z}$  die mittlere Elektronendichte. Ändert sich  $\bar{Z}$  mit Änderung der Legierungszusammensetzung, so ist die Resonanzbedingung i.Allg. nicht mehr erfüllt. Doch durch die von HUME-ROTHERY beobachteten valenzabhängigen Phasenänderungen ändert sich jeweils die BRILLOUIN-Zone so, dass es für die neue Struktur erneut zur Resonanz kommt. Die Energie des Gesamtsystems lässt sich umso stärker verringern, in je mehr Raumrichtungen die *Resonanzbedingung* erfüllt ist. Da diese Resonanz auf typischen  $k$ -Werten ( $k_F$ ,  $G$ ), d.h. Impulsen, der beiden Subsysteme basiert, spricht man auch von *Impulsresonanz* [Häu04].

## 2.2 Elektronische Stabilisierung im Amorphen

In amorphen Systemen tritt im Ortsraum ( $r$ -Raum) die sogenannte *sphärisch periodische Ordnung* (SPO) auf [Häu85], bei der sich um ein beliebig herausgegriffenes *Aufatom* die Nachbaratome in etwa auf konzentrischen, nahezu äquidistanten *Koordinationssphären* gruppieren. Dabei ist die Anordnung der Ionen *auf* diesen Schalen zunächst noch mehr oder minder zufällig. Jedes Atom auf den Schalen ist jedoch selbst wieder Aufatom für sphärisch-periodisch geordnete Nächstnachsphären, sodass sich die Sphären stark durchdringen. Im Gegensatz zum translationssymmetrischen und langreichweitig geordneten Kristall ist der amorphe Festkörper daher im Mittel *isotrop* und *strukturell variabel* und es liegt stoffabhängig nur eine *nah- bis mittelreichweitige Ordnung* vor.

Diese Anordnung der Atome auf den Sphären lässt sich durch Oszillationen der Teilchenzahldichte beschreiben, wobei der Abstand benachbarter Sphären durch die Wellenlänge  $\lambda_{pe}$  charakterisiert wird. Eine einfallende ebene Elektronenwelle wird am Aufatom gestreut und es entsteht eine auslaufende Kugelwelle, die auf die Atome auf den Nachbarsphären trifft und dort ebenfalls gestreut wird. Die von dort auslaufenden Kugelwellen werden partiell und bei entsprechender SPO phasenrichtig zum Aufatom reflektiert. Es entstehen aus der Überlagerung der Elementarwellen im Amorphen jedoch keine ebenen Wellenfronten, sondern *elektronische Kugelwellen*. Die Sphären der SPO lassen sich so als Analogon zu den Netzebenen im Kristall verstehen, der Abstand  $\lambda_{pe}$  dazwischen seinerseits als Analogon eines Netzebenenabstandes.

Liegt Resonanz vor, kommt es zur Ausbildung *stehender* elektronischer Kugelwellen und die Radien der Koordinationssphären (Abb. 2.2) ergeben sich in diesem Falle in guter Näherung zu [Häu85]

$$r_{n+1}^{\text{Fr}} = \left( \frac{5}{4} + n \right) \lambda_{\text{Fr}} \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.5)$$

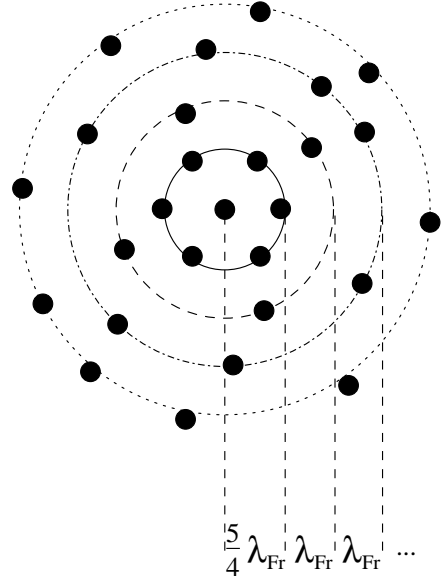
Die Resonanzbedingung lautet im  $r$ -Raum  $\lambda_{\text{pe}} = \lambda_{\text{Fr}}$ , wobei  $\lambda_{\text{Fr}} = \frac{2\pi}{2k_{\text{F}}} = \frac{1}{2} \lambda_{\text{F}}$  die FRIEDEL-Wellenlänge ist, die gerade der halben FERMI-Wellenlänge  $\lambda_{\text{F}}$  entspricht. Der Teilchendichteoszillation kann entsprechend Gl. (2.1) eine Wellenzahl<sup>6</sup>  $K_{\text{pe}} = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{pe}}}$  zugeordnet werden, wodurch sich im Amorphen

$$K_{\text{pe}} = 2k_{\text{F}} \quad (2.6)$$

als Resonanzbedingung im  $k$ -Raum ergibt.

Durch die Isotropie der amorphen Phase besitzt auch die BRILLOUIN-Zone die Gestalt einer Kugel, die aber durch die endliche Ausdehnung der sphärisch periodisch geordneten Bereiche im  $r$ -Raum und deren unterschiedlichem lokalen Aufbau eine unscharfe bzw. „verwaschene“ Begrenzung besitzt. Dies äußert sich im Gegensatz zu kristallinen Systemen (Abb. 2.1a) in einem mehr oder minder breiten Maximum<sup>7</sup> im Strukturfaktor  $S(K)$  bei  $K_{\text{pe}}$  (Abb. 2.3d) und man spricht von einer kugelförmigen *Pseudo*-BRILLOUIN-Zone (Abb. 1.1). Die Resonanz im amorphen Fall wird im  $k$ -Raum also durch die Übereinstimmung der FERMI-Kugel mit der *Pseudo*-BRILLOUIN-Zone erreicht. Durch die Kugelgestalt beider kann die Stabilisierung in jede Raumrichtung wirken [Nag75]. Es kommt zur Ausbildung einer *Pseudolücke* in der Zustandsdichte [Häu83] (Abb. 2.3f).

Durch die Variabilität der amorphen Phase kann sich deren Struktur über einen weiten Zusammensetzungsbereich den elektronischen Gegebenheiten anpassen, ist jedoch bei sog. einfachen Systemen (Polyvalentelement-Edelmetall-Legierungen (PE-NM) wie Cu-Sn oder Au-Sb) häufig am stabilsten bei einer mittleren Valenz  $\bar{Z} = 1,8 \frac{e}{a}$  [Häu83a]. Dort stimmt die Lage von  $K_{\text{pe}}$  mit  $2k_{\text{F}}$  überein, die Resonanzbedingung ist exakt erfüllt. Man spricht von einer amorphen HUME-ROTHERY-Phase (Abb. 1.1) [Häu83a]. Wird  $\bar{Z}$  erhöht, richtet sich die amorphe Phase durch Strukturänderung derartig ein, dass die Resonanz mit dem elektronischen System so weit wie möglich erhalten bleibt. Im Strukturfaktor wird eine Verschiebung von  $K_{\text{pe}}$  in etwa parallel zu  $2k_{\text{F}}$  beobachtet. Gleichzeitig tritt in der Regel ein zusätzliches Strukturmaximum bei  $K_{\text{pp}}$  im Bereich  $K < K_{\text{pe}}$  auf (Abb. 2.3d) [Häu92].



**Abbildung 2.2:** Sphärisch periodische Ordnung um ein beliebig herausgegriffenes Aufatom (Mitte) im Resonanzfall (Gl. (2.5)). Jedes Atom auf den Sphären ist selbst wieder als Aufatom zu sehen.

<sup>6</sup> $K = |\underline{k} - \underline{k}_0|$  ist der Betrag des (elastischen) Streuvektors, mit  $\underline{k}_0$  dem Wellenzahlvektor der einfallenden und  $\underline{k}$  dem Wellenzahlvektor der gestreuten Elektronenwelle.

<sup>7</sup>Der Index pe deutet den elektronisch induzierten Ursprung dieses Maximums (engl. *peak*) an.

### 2.3 Elektronische Stabilisierung und Pseudopotentialtheorie

Die Aussagen des vorangegangenen Abschnittes lassen sich auch im Rahmen der Pseudopotentialtheorie begründen [Hei70]. Hierbei wird die Gesamtenergie  $U_{\text{tot}}$  des Materials in einen volumenabhängigen Beitrag  $U_V$  und in die strukturabhängigen Beiträge  $U_E$ ,  $U_{bs}$  und  $U_m$  aufgeteilt:

$$U_{\text{tot}} = U_V + (U_E + U_{bs} + U_m)_{\text{str}} \quad . \quad (2.7)$$

Dabei trägt  $U_V$  zu etwa 95% zur Gesamtenergie bei. Der Rest setzt sich aus der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie (EWALD-Energie)  $U_E$ , die den Beitrag der Ionenverteilung beschreibt und einfache Symmetrien bevorzugt, einem magnetischen Beitrag  $U_m$  (Kap. 2.6), der von der Anwesenheit magnetischer Momente abhängt, und dem in ungeordneten Systemen wichtigsten Beitrag zur Stabilisierung, der Bandstrukturenergie  $U_{bs}$ , zusammen.

**Im  $k$ -Raum** ergibt sich der Bandstrukturbeitrag zu

$$U_{bs} \propto \int_K dK S(K) \cdot |v(K)|^2 \cdot \chi(K) \cdot \varepsilon(K) \cdot K^2 = \int_K dK S(K) \cdot \Phi_{bs}(K) \cdot K^2 \quad , \quad (2.8)$$

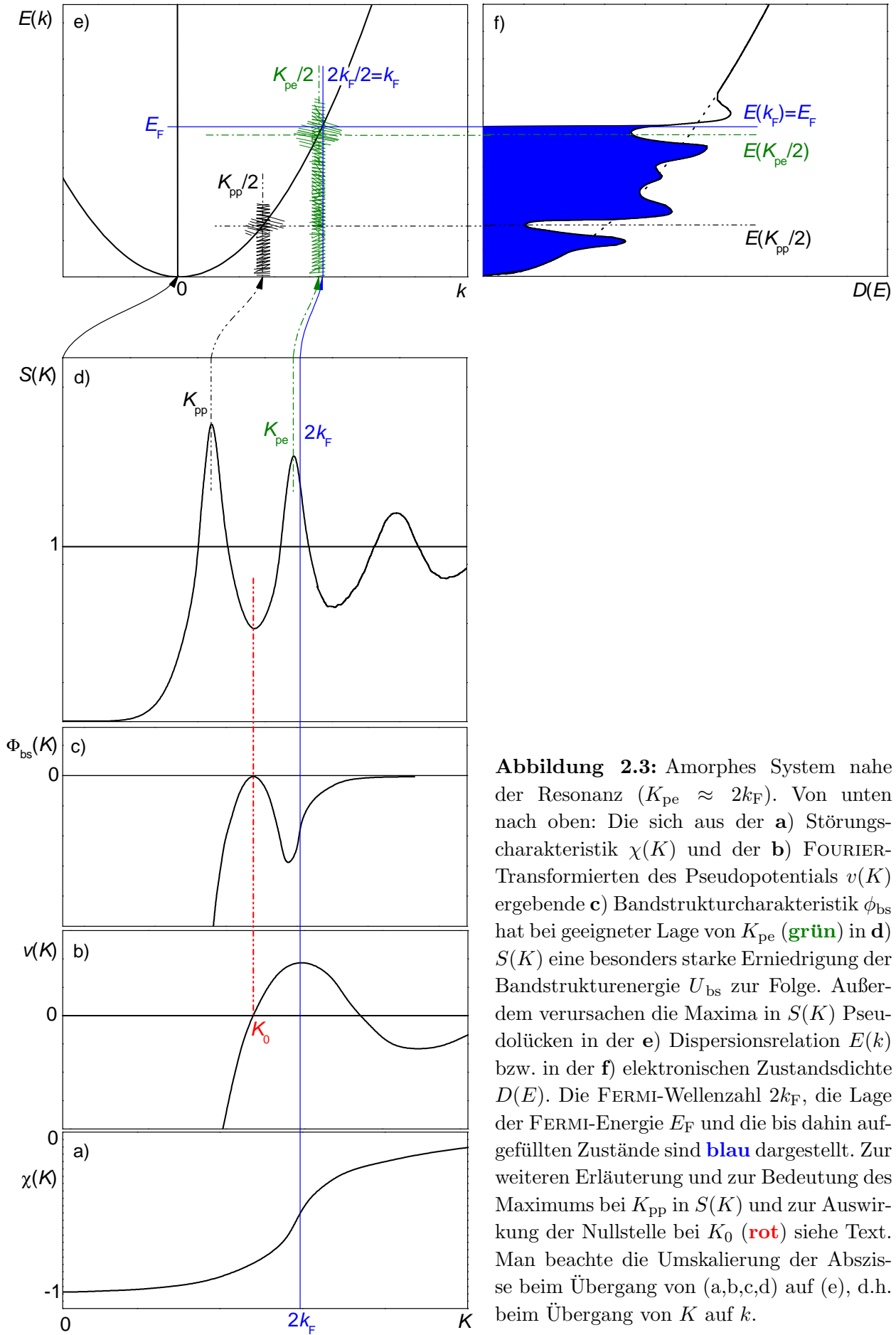
wobei  $v(K)$  die FOURIER-Transformierte des *effektiven Pseudopotentials*, welches die Elektronen-Ionen-Wechselwirkung beschreibt,  $\chi(K)$  die sog. Störungscharakteristik,  $\varepsilon(K)$  die dielektrische Funktion (modifizierte LINDHARD-Funktion) und  $\Phi_{bs}(K) = |v(K)|^2 \cdot \chi(K) \cdot \varepsilon(K)$  die *Bandstrukturcharakteristik* ist (Abb. 2.3) [Hei70].  $\Phi_{bs}(K)$  zeigt ein Minimum knapp unterhalb oder bei  $K = 2k_F$ . Sind  $\Phi_{bs}(K)$  und  $S(K)$  *kommensurabel*, d.h. es befindet sich ein Maximum des Strukturfaktors (z.B. bei  $K_{pe}$ ) bei diesem  $K$ -Wert, so liegt gerade der Resonanzfall  $K_{pe} = 2k_F$  vor. Dies führt, verstärkt durch die Wichtung mit  $K^2$ , zu einem großen negativen Bandstrukturbeitrag und damit auch in dieser Beschreibung zu einer Erniedrigung der Gesamtenergie. Die Folge der sich so einrichtenden Struktur (Abb. 2.3d) sind Lücken in der Dispersionsrelation (Abb. 2.3e) bzw. in der Zustandsdichte (Abb. 2.3f), wodurch die Argumente aus Kap. 2.2 greifen. Die sich bildende Struktur hat aber wieder Rückwirkungen z.B. auf  $\varepsilon(K)$ , wodurch eine theoretische Berechnung der Struktur nur selbstkonsistent möglich ist.

Eine zusätzliche bemerkenswerte Eigenschaft von  $v(K)$  und damit  $\Phi_{bs}(K)$  ist die Nullstelle bei  $K_0$ . Besäße  $S(K)$  eines Systems gerade an dieser Stelle ein Maximum, würde der eben beschriebene energetische Vorteil ausfallen – die Phase wäre weniger stabil. Ein System würde daher bestrebt sein, seine Struktur so umzuordnen, dass diese Situation vermieden wird. In kristallinen Systemen wird dies z.B. für Ga beobachtet [Hei70]. In amorphen Systemen könnte dies eine Erklärung für das Auftreten von Maxima bei  $K < K_{pe}$  sein (Abb. 2.3d) [Neu06].

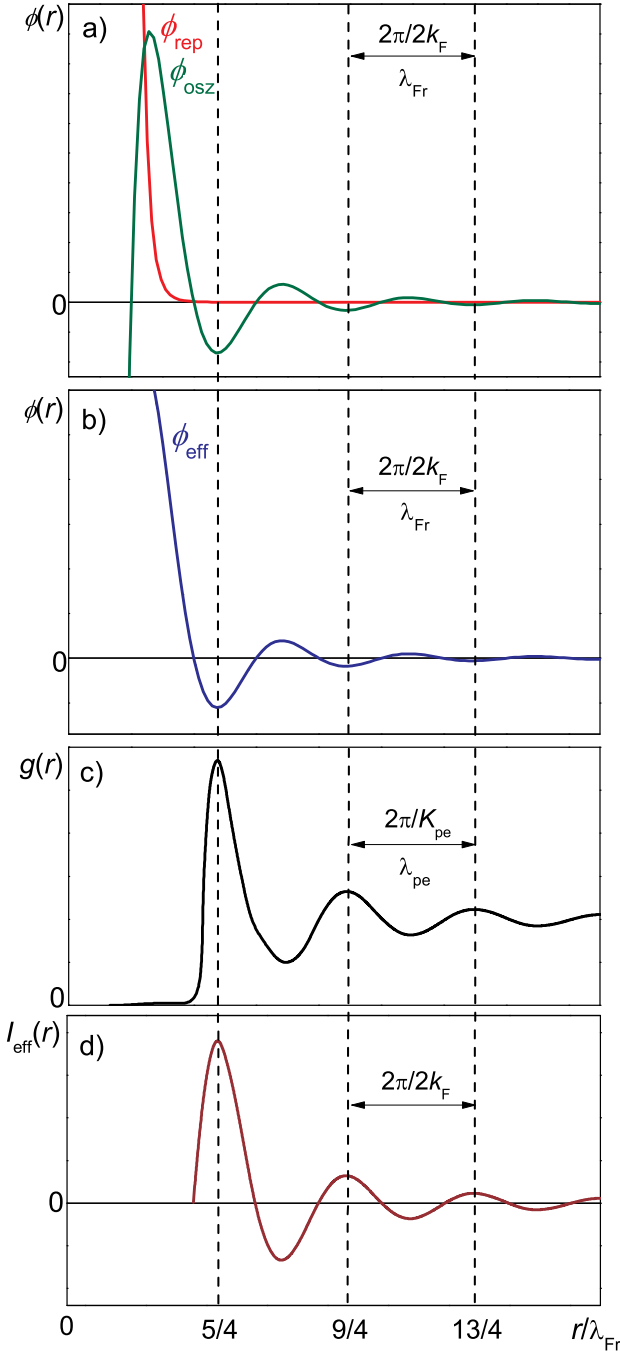
**Im  $r$ -Raum** ergibt sich die Stabilisierung in diesem Modell durch die Anordnung der positiv geladenen Atomrümpfe in den Minima der sog. FRIEDEL-Oszillationen [Fri53] (Abb. 2.4). Diese stationären sphärischen Ladungsdichteoszillationen entstehen dadurch, dass die für die Abschirmung der Ladung der Atomrümpfe durch die Leitungselektronen zur Verfügung stehenden  $k$ -Werte auf die FERMI-Kugel beschränkt sind. Sie führen über die POISSON-Gleichung zu einem Anteil

$$\phi_{\text{osz}}(r) \propto \frac{\cos(2k_F \cdot r + \Theta)}{r^3} \quad (2.9)$$

im *effektiven Paarpotential*  $\phi_{\text{eff}}(r)$ . Es tritt also ein abklingendes oszillierendes Verhalten mit der bereits aus Kap. 2.2 bekannten FRIEDEL-Wellenlänge  $\lambda_{\text{Fr}} = \frac{2\pi}{2k_F} = \frac{1}{2}\lambda_F$  auf.



**Abbildung 2.3:** Amorphes System nahe der Resonanz ( $K_{pe} \approx 2k_F$ ). Von unten nach oben: Die sich aus der **a)** Störungscharakteristik  $\chi(K)$  und der **b)** FOURIER-Transformierten des Pseudopotentials  $v(K)$  ergebende **c)** Bandstrukturcharakteristik  $\phi_{bs}$  hat bei geeigneter Lage von  $K_{pe}$  (grün) in **d)**  $S(K)$  eine besonders starke Erniedrigung der Bandstrukturenergie  $U_{bs}$  zur Folge. Außerdem verursachen die Maxima in  $S(K)$  Pseudolücken in der **e)** Dispersionsrelation  $E(k)$  bzw. in der **f)** elektronischen Zustandsdichte  $D(E)$ . Die FERMI-Wellenzahl  $2k_F$ , die Lage der FERMI-Energie  $E_F$  und die bis dahin aufgefüllten Zustände sind blau dargestellt. Zur weiteren Erläuterung und zur Bedeutung des Maximums bei  $K_{pp}$  in  $S(K)$  und zur Auswirkung der Nullstelle bei  $K_0$  (rot) siehe Text. Man beachte die Umskalierung der Abszisse beim Übergang von (a,b,c,d) auf (e), d.h. beim Übergang von  $K$  auf  $k$ .



**Abbildung 2.4:** a) Repulsiver (rot) und oszillierender Anteil (grün) nach Gl. (2.10) des Paarpotentials und Kommensurabilität im Resonanzfall zwischen b) effektivem Paarpotential  $\phi_{\text{eff}}$  und c) Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  (schematisch, nach [Häu92, Bar03]). Die senkrechten gestrichelten Linien zeigen die Sphärenradien der SPO nach Gl. (2.5). d) Kommensurabilität zwischen Paarverteilung und RKKY-Oszillationen im indirekten Austauschkopplungskoeffizienten  $I_{\text{eff}}$  im Falle ferromagnetischer Ordnung (Kap. 2.6.1).

Im Amorphen wurde für die in Gl. (2.9) auftretende Phasenverschiebung ein Wert von  $\Theta = \frac{\pi}{2}$  zunächst experimentell [Häu85] und dann auch theoretisch [Kro94] gefunden:<sup>8</sup>

$$\phi_{\text{osz}}(r) \propto -\frac{\sin(2k_F \cdot r)}{r^3} . \quad (2.10)$$

Zusammen mit dem abstoßenden Anteil des Potentials (in Abb. 2.4a  $\phi_{\text{rep}}(r) \propto r^{-12}$  (rot)) ergibt sich das erste Minimum bei  $5/4 \lambda_{\text{Fr}}$ . Zusammen mit den Minima bei größeren  $r$  erklärt dies die von der SPO bekannte Abstandssequenz (Gl. (2.5)).

Analog zu Gl. (2.8) ergibt sich für die Bandstrukturenergie im  $r$ -Raum

$$U_{\text{bs}} \propto \int_r dr [g(r) - 1] \cdot \phi_{\text{eff}}(r) \cdot r^2 . \quad (2.11)$$

Sind  $g(r)$  und  $\phi_{\text{eff}}(r)$  *kommensurabel*, kann nach Gl. (2.11)  $U_{\text{bs}}$  große negative Werte annehmen und zur Absenkung der Gesamtenergie und damit zur Stabilisierung des Systems beitragen. Während sich positive Ionen (Atomrümpfe) bevorzugt in den FRIEDEL-Minima aufhalten, sind negative Ionen bestrebt, Positionen in positiven Gebieten des *effektiven Paarpotentials*, also an den Orten der FRIEDEL-Maxima, einzunehmen [Hei70].

Für die theoretische Beschreibung, zeigt sich auch hier die Notwendigkeit selbstkonsistenter Rechnungen, da jede Änderung der Anordnung der Atome im Verlauf der Resonanzoptimierung die gesamte Potentiallandschaft und damit die energetisch bevorzugten Positionen beeinflusst.

Sowohl die Beschreibung der Resonanz mit Hilfe der Vielfachstreuung von Elektronenwellen (Kap. 2.2) bzw. der Pseudopotentialtheorie zeigen, weshalb bei der Resonanzoptimierung die durch Gl. (2.5) beschriebene Atomanordnung angestrebt wird. Ob sich dabei beide Effekte gegenseitig unterstützen oder gar ineinander übergehen, ist nicht abschließend geklärt.

<sup>8</sup>Im Fall der Wechselwirkung zwischen TM-Ionen ist  $\Theta$  auch abhängig von der Zahl besetzter TM-d-Zustände [Tra05].



## 2.4 Variabilität des elektronischen Systems

Die bisher besprochenen Strukturbildungsvorgänge lassen vermuten, dass sich das elektronische Subsystem, d.h. der FERMI-See, starr in Bezug auf Erreichung der Resonanz verhält und nur die Positionen der energetisch günstigen FRIEDEL-Minima vorgibt. Bei Betrachtung der rechten Seite von Gl. (2.4) werden aber auch zwei Möglichkeiten für eine Variabilität des elektronischen Subsystems, d.h. des Durchmessers der FERMI-Kugel  $2k_F$  ersichtlich.

Eine Möglichkeit besteht darin, dass sich die mittlere Teilchenzahldichte  $\bar{n}_0$  verändert. Damit ist aber nicht die Dichteviation gemeint, die sich aus der Veränderung der Teilchenzahldichte durch die einfache Mittelwertbildung der Atomvolumina bei der Legierungsbildung ergibt. Vielmehr handelt es sich um einen weit darüber hinausgehenden Effekt, der besonders ausgeprägt bei *a*-Na-Sn beobachtet werden kann [Mad99]. Im konkreten Beispiel Na-Sn ergibt sich eine Dichtezunahme durch die Abgabe des Leuchtelektrons, was zu einer Volumenabnahme von Na in dem Maße führt, der für ein Erreichen der Resonanzbedingung notwendig ist. Die Neigung zur Elektronenabgabe wird durch die stark unterschiedlichen Elektronegativitäten der beteiligten Elemente befördert. Als Konsequenz des Ladungstransfers auf den elektronischen Transport wurde im relevanten Konzentrationsbereich eine starke Erhöhung des elektrischen Widerstandes beobachtet [Mad99].

Die zweite Möglichkeit zur Anpassung des elektronischen Systems involviert die mittlere Valenz  $\bar{Z}$ . Hier lassen sich zu  $\bar{n}_0$  vergleichbare Aussagen treffen, d.h. zum Auftreten einer Anpassung über die zusammensetzungsabhängige Mittelwertbildung hinaus. In *a*-Al-TM-Legierungen, ergibt sich diese Möglichkeit aus dem Vorhandensein nicht besetzter TM-d-Zustände, die sich in der Nähe der FERMI-Energie befinden (Abb. 2.8). In einer einfachen Sicht erhalten durch die Bildung von *Hybridzuständen* aus Al-3p- und TM-3d-Zuständen die Al-3p-Elektronen, die zunächst dem aus s- und p-Elektronen bestehenden FERMI-See zugeordnet wurden, einen lokalisierten Charakter und gehen dadurch gewissermaßen dem FERMI-See verloren [Lan00, Bar04, Häu05]. Die FERMI-Kugel schrumpft in dem Maße, das für ein Erreichen der Resonanzbedingung notwendig ist, d.h. es kommt zu einer besseren Anpassung des Radius der FERMI-Kugel an den der Pseudo-BRILLOUIN-Zone [Lan00, Häu05]. Dadurch kann dem TM eine effektive Valenz zugeordnet werden, die auch negativ werden kann.

Während man bei einfachen amorphen Legierungen neben der Verschiebung von  $K_{pe}$  in etwa parallel zu  $2k_F$  das Auftreten eines Vormaximums für  $\bar{Z} > 1,8 \frac{e}{a}$  beobachtete, zeigte sich bei den *a*-Al-TM-Legierungen, dass meist nur ein einzelnes dominantes Maximum bei  $K_{pe}$  auftritt, dessen Lage sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nur wenig verändert. Aus der Annahme  $K_{pe} \equiv 2k_F$  kann dann über Gl. (2.4) und der experimentell ermittelten Teilchenzahldichte  $\bar{n}_0^{ex}$  zunächst auf die mittlere Valenz

$$\bar{Z} = \frac{(100 - x_{TM}) \cdot Z_{Al} + x_{TM} \cdot Z_{TM}^{eff}}{100} \quad (2.12)$$

und mit der Annahme einer konstanten Valenz  $Z_{Al} = 3 \frac{e}{a}$  auf die *effektive Valenz*  $Z_{TM}^{eff,ex}$  des Übergangsmetalls in Abhängigkeit seiner Konzentration  $x_{TM}$  geschlossen werden, die notwendig ist, um genau die angenommene Resonanz zu erreichen.<sup>9,10</sup>

<sup>9</sup>Dieses Vorgehen wurde bereits 1949 durch RAYNOR genutzt, um den Einfluss von TM in kristallinen HR-Systemen beschreiben zu können [Ray49].

<sup>10</sup>Die beschriebenen, über die Mittelwertbildung hinausgehenden, Anpassungen von  $\bar{n}_0$  und  $\bar{Z}$  können als Beispiele für *emergente* Phänomene betrachtet werden, d.h. es treten hier im Zusammenspiel der beteiligten Elemente neue Effekte auf, die nur aus der Betrachtung der einzelnen Elemente allein nicht zu erwarten

Für eine theoretische Abschätzung wurde zunächst angenommen, dass nur die Al-3p-Zustände mit den TM-3d-Zuständen hybridisieren. Die effektiven Valenzen sollten daher einer Kurve folgen, die man erhält, wenn man ausgehend von der Valenz des reinen TM<sup>11</sup> von  $\approx 1 \frac{e}{a}$  die Zahl der Al-p-Elektronen abzieht, die pro TM-Ion zur Verfügung stehen [Lan00, Bar03].<sup>12</sup> Man erhält so den Ausdruck

$$Z_{\text{TM}}^{\text{eff,th}} = 1 - \frac{(100 - x_{\text{TM}})}{x_{\text{TM}}} = 2 - \frac{100}{x_{\text{TM}}} \quad (2.13)$$

Tatsächlich folgen die experimentell bestimmten  $Z_{\text{TM}}^{\text{eff}}$  in guter Näherung dieser Funktion. Mittels Messungen des anomalen Anteils des HALL-Effekts (Kap. 2.7.2) konnte zudem ein Abbau magnetischer Momente beobachtet werden [Mad00, Dec01, Bar06], der als Hinweis auf die mit der beschriebenen „Füllung“ der d-Zustände einhergehende Verringerung ungepaarter Elektronenspins interpretiert wurde [Bar03]. Ein tatsächlicher Elektronentransfer in der Größenordnung von  $Z_{\text{TM}}^{\text{eff,th}}$  nach Gl. (2.13) würde jedoch zur Bildung hochgeladener Ionen führen, was von einer unrealistischen Erhöhung der COULOMB-Energie begleitet wäre [Wen74, Tra05, Sti07]. Inwieweit daher die Hybridisierungseffekte mit einem wirklichen „Auffüllen“ unbesetzter d-Zustände gleichgesetzt werden dürfen, soll in Kap. 4.1 nochmals näher betrachtet werden.

Für einige der Systeme mit späten TM (LTM) wurden die Zusammensetzungen, bei denen die höchsten Widerstände und die größte thermische Stabilität auftraten, mit den TM-abhängigen Zusammensetzungen  $x_{\text{TM}}^{\text{voll}}$  in Verbindung gebracht, bei denen leere Al-3p-Zustände vollständig „gefüllten“ TM-3d-Zuständen gegenüberstehen [Lan00, Bar03, Sti04].

Sowohl die Variation von  $\bar{n}_0$  als auch die Variation von  $\bar{Z}$  münden letztendlich in eine Variation der Elektronendichte  $\bar{n}_e$ . Es wurde daher in Erweiterung der Vorstellung von HUME-ROTHERY vorgeschlagen,  $\bar{n}_e$  und nicht  $\bar{Z}$  als die relevante Größe zu betrachten [Sti07]. Dadurch wird der Mechanismus, der hinter der Beobachtung von HUME-ROTHERY steht, nämlich das Erreichen von Resonanz, auf eine viel größere Gruppe von Materialien anwendbar, die die HUME-ROTHERY-Bedingungen a-priori nicht erfüllen.

## 2.5 Die Möglichkeit weiterer Resonanzen

Neben der in Kap. 2.1 beschriebenen auf Impulsen basierenden Resonanz, werden Einflüsse weiterer Resonanzen auf die Phasenstabilisierung diskutiert [Häu11]. Prinzipiell sind Resonanzen basierend auf allen extensiven (mengenartigen) Größen, die in der sog. *Gibbsschen Fundamentalform* auftreten, denkbar [Gib79, Her00, Häu11]. In dieser treten stets Paare aus mengenartigen Größen und verallgemeinerten Potentials (bzw. deren Differenzen zwischen

---

gewesen wären [Ste05]. Bei *a*-Na-Sn ergibt sich eine Dichtezunahme durch die Neigung zur Elektronenabgabe aufgrund der stark unterschiedlichen Elektronegativitäten der beteiligten Elemente. Der Effekt erfordert die Differenz der Elektronegativitäten und würde in reinem Na nicht auftreten. Ähnlich verhält es sich bei den *a*-Al-TM-Systemen. Die beobachtete Anpassung des FERMI-Kugelradius benötigt *sowohl* die unbesetzte d-Zustände des TM, *als auch* die p-Elektronen von Al. Die einzelnen Elemente wären allein nicht in der Lage die genannten Eigenschaften zur Resonanzoptimierung auszunutzen. Zur Unterscheidung dieser Anpassungen des elektronischen Systems von der Mittelwertbildung beim Legieren, könnten diese zukünftig als *emergente Dichte-* bzw. *Valenzvariation* bezeichnet werden.

<sup>11</sup>Nach [Was75] kann für  $Z_{\text{Fe}} = 1 \dots 1, 1 \frac{e}{a}$  angenommen werden, was für alle 3d-TM in *a*-Al-3d-TM übernommen wurde [Bar03]. In kristallinen HUME-ROTHERY-Systemen geht man oft von  $Z_{\text{TM}} = 0$  aus [Pea76].

<sup>12</sup>Problematisch dabei ist, dass die Elektronenkonfigurationen der TM (freie Atome) bis heute nicht vollständig geklärt sind [Sol05, Sch10]. Weiterhin ist unklar, ob die entsprechende Zahl unbesetzter d-Zustände im Festkörper noch gültig ist, da d-Zustände dann als Bänder vorliegen.

zwei betrachteten Systemen) auf. Wenn zwei (Sub-)Systeme interagieren und mengenartige Größen austauschen, versuchen sie dabei die Differenz der zugehörigen verallgemeinerten Potentiale zwischen den Subsystemen zu minimieren. So befinden sich bspw. zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht (Entropiegleichgewicht), wenn sich die betrachteten Systeme auf gleicher Temperatur befinden. Befinden sich zwei Systeme dagegen im Impulsleichgewicht, bedeutet dies, dass ihre Relativgeschwindigkeit verschwindet. Mit dem Austausch jeder mengenartigen Größe ist dabei gleichzeitig auch der Austausch von Energie und die Produktion von Entropie verbunden [Fal76]. Erst wenn Gleichgewicht bzgl. *aller* mengenartigen Größen herrscht, tritt auch Energiegleichgewicht ein.

Im Rahmen einer Verallgemeinerung der Thermodynamik hin zu einer *Allgemeinen Dynamik* können so auch „Hauptsätze der Allgemeinen Dynamik“ formuliert werden, die sich auf die verschiedenen mengenartigen Größen beziehen. Weiterhin sollten die Resonanzen für jede der mengenartigen Größen mit einem Gleichgewicht verknüpft sein. Speziell unter Impulsresonanz ist die Ableitung der Dispersionsrelation  $E(k)$  bei  $E_F$  Null. Elektronensystem und statische Struktur sind im Impulsleichgewicht [Häu09].<sup>13</sup>

Experimentelle Hinweise auf zumindest eine weitere Resonanz zeigten sich in Zusammenhang mit dem Drehimpuls. Mit dieser *Drehimpulsresonanz* könnte das Auftreten spezieller winkelkorrelierter Ordnung (ACO) verbunden sein, wie sie in Quasikristallen beobachtet wird. Übertragen auf amorphe Systeme bedeutet dies, dass die Atome auf den Koordinationssphären der SPO mit dem betrachteten Aufatom und einem weiteren Nachbaratom auf der Sphäre bestimmte Winkel einschließen. Hinweise auf ACO zeigen sich im Beugungsbild durch ein Vormaximum bei  $\frac{K_{pe}}{\tau}$  bzw. durch eine zusätzliche Folge von Maxima bei

$$r_{n+1}^\tau = (\tau + n) \lambda_{Fr} \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad ; \quad \tau \approx 1,618 \quad (2.14)$$

im  $r$ -Raum [Bar03].<sup>14</sup> Das Auftreten von auf  $\tau$  beruhenden Abständen wird dabei als Mehrteilchen-Wechselwirkung interpretiert, bei der eine Elektronenwelle bspw. über zwei Atome auf der ersten Koordinationssphäre zum Aufatom zurückgestreut wird. Dies ist aber eben nur bei bestimmten Winkeln möglich. Die Drehimpulsresonanz wurde in bestimmten amorphen Systemen mit dem Auftreten einer schmalen, aber tiefen Pseudolücke bei  $E_F$ , zusätzlich zu der durch die SPO hervorgerufenen, in Verbindung gebracht [Bar03].

Neben den beschriebenen Ordnungsphänomenen, die durch eine *Interaktion* von Struktur und elektronischem System möglichst tiefe Pseudolücken bei  $E_F$  hervorzurufen suchen, existieren Ordnungsphänomene, die *allein* im elektronischen System verankert sind und stets zu einer Lücke direkt an der FERMI-Kante führen (z.B. Supraleitung). Insgesamt betrachtet, ist das Ausbilden von (Pseudo)-Lücken bei  $E_F$  also ein sehr allgemeines Phänomen. Dies kommt im *Satz von SOLBRIG* zum Ausdruck [Sti07]:

*Alles was eine (Pseudo)-Lücke an der FERMI-Kante verursacht, ist vorteilhaft!*

<sup>13</sup>Im Gegensatz dazu kann sich thermisches Gleichgewicht jedoch nicht einstellen. Zwar lässt sich dem elektronischen System eine Temperatur  $\frac{E_F}{k_B}$  zuordnen, die ca. 100000 K entspricht, jedoch ist aufgrund der FERMI-DIRAC-Statistik resp. des PAULI-Prinzips kein Entropieaustausch mit anderen Systemen möglich. Wenn das System allerdings Impulsresonanz erreicht hat, hat sich auch die Temperatur der Elektronen an der FERMI-Kante durch Ausbildung der Bandlücke bei  $E_F$  um wenige eV, d.h. einige 10000 K reduziert.

<sup>14</sup>Gl. (2.5) und (2.14) lassen sich als Spezialfälle von  $r_{n+1} = (\xi_0 + \xi_1 n) \lambda_{Fr}$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) betrachten, wobei im Falle der SPO  $\xi_0 = \frac{5}{4}$  bzw. im Falle der ACO  $\xi_0 = \tau$  beträgt. Während in diesen beiden Fällen  $\xi_1 = 1$  ist, wurden im System  $a$ -Cu-Mn-Al Abstände gefunden, die sich durch eine *zusätzliche* Sequenz mit  $\xi_1 = \xi_0 = \frac{5}{4}$  beschreiben lassen [Rau06]. Eine weitere Verallgemeinerung lässt sich in  $\sum_{i=0} \xi_i n^i \lambda_{Fr}$  sehen.

## 2.6 Einfluss magnetischer Momente

Das Vorhandensein magnetischer Momente, insbesondere nicht-abgesättigter Spinmomente lokalisierter d- und f-Elektronen, hat vielfältige Auswirkungen z.B. auf Transporteigenschaften aber auch auf die thermische Stabilität der amorphen Phase. Im Folgenden sollen zwei davon Erwähnung finden.

### 2.6.1 RKKY-Wechselwirkung

In magnetischen Systemen muss zusätzlich, aber analog zu den FRIEDEL-Oszillationen in der Ladungsdichte, die Abschirmung lokaler magnetischer Momente in Betracht gezogen werden, die zu sphärisch-periodischen Oszillationen der Spindichte der Elektronen (RKKY-Oszillationen) führt, welche sphärisch-periodische Oszillationen in der Dichte lokaler magnetischer Momente (der Ionen) verursacht. In amorphen Systemen ergibt sich der entsprechende Kopplungskoeffizient der Austauschkopplung zu

$$I_{\text{eff}}(r) \propto \frac{\sin(2k_F \cdot r + \Theta_m)}{r^3} \cdot e^{\gamma r} \quad , \quad (2.15)$$

wobei auch  $\gamma$  von  $2k_F$  abhängt [Kan80,Kan75,Häu92]. Für Systeme mit kleinen freien Weglängen der Elektronen ergibt sich für die Phasenverschiebung  $\Theta_m = 0$  [Kan80] und man erwartet *ferromagnetische* Ordnung für Abstände  $r = r^{\text{Fr}}$  (Gl. (2.5), Abb. 2.4d) und *antiferromagnetische*<sup>15</sup> für Abstände  $r = r^{\text{Fr}} + \frac{1}{2}\lambda_{\text{Fr}}$ . Für den magnetischen Beitrag in Gl. (2.7) gilt

$$U_m \propto - \sum_{i \neq j} I_{\text{eff}} \cdot \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j \quad , \quad (2.16)$$

wobei  $\underline{S}_i$  das lokale Moment des Aufatoms und  $\underline{S}_j$  das lokale Moment eines anderen Atoms ist. Für positiv geladene Ionen in ferromagnetischen Positionen, d.h. wenn Maxima von  $g(r)$  mit Maxima von  $I_{\text{eff}}(r)$  übereinstimmen (Abb. 2.4d) wird bei passenden  $\underline{S}_j$   $U_m$  und damit  $U_{\text{tot}}$  weiter reduziert, das Gesamtsystem also weiter stabilisiert. Bei derartigen Systemen, bspw. *a*-Fe-(Sn,GeSb), werden die höchsten Widerstände und Kristallisationstemperaturen im Bereich  $\bar{Z} = 1,9 \dots 2,1 \frac{e}{a}$  gefunden [Häu90, Häu92]. Die bezüglich  $U_m$  günstige Besetzung antiferromagnetischer Positionen durch positiv geladene Ionen ist jedoch bezüglich  $U_{\text{bs}}$  (Gl. (2.11)) unvorteilhaft. Für negativ geladene Ionen hingegen sind diese Positionen sowohl bezüglich  $U_m$  als auch  $U_{\text{bs}}$  günstig.

### 2.6.2 KONDO-Effekt und Schwere Fermionen

Das Vorhandensein geringer Konzentrationen magnetischer Verunreinigungen in ansonsten unmagnetischen Systemen (sog. *verdünnte magnetische Systeme*) kann zu ungewöhnlichen Effekten bei tiefen Temperaturen führen. In kristallinen metallischen Systemen wurde 1934 ein Widerstandsbeitrag  $\propto -\ln(T)$  unterhalb einer bestimmten Temperatur  $T_K$  gefunden [Haa34].<sup>16</sup> Dies wird als KONDO-Effekt bezeichnet, da KONDO dieses Verhalten

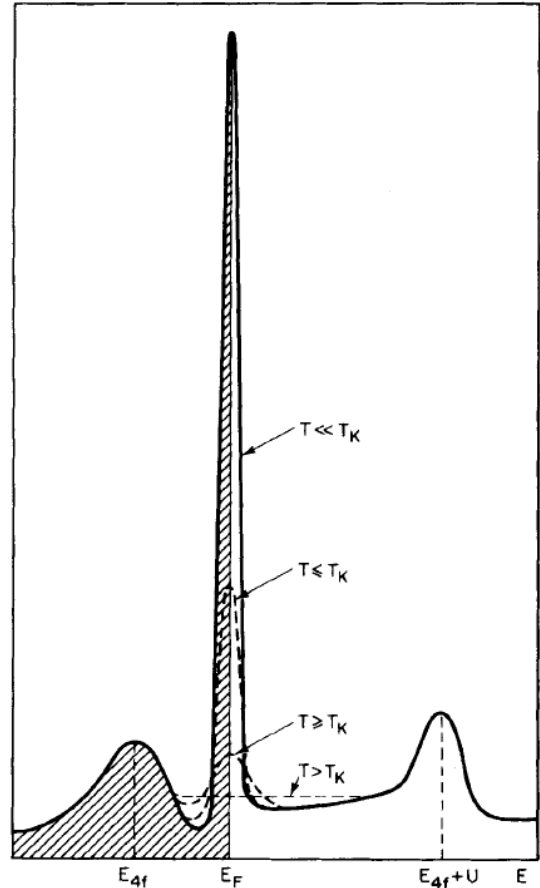
---

<sup>15</sup>Ob es tatsächliche amorphe antiferromagnetische Systeme gibt, ist umstritten [Han80,Kan92]. Antiferromagnetische Kopplung führt in amorphen Systemen eher zu spinglasartigem Verhalten [Kan92].

<sup>16</sup>Die Verwendung des Symbols  $T_K$  für die KONDO-Temperatur geschieht hier konform zur Literatur. Für die Kristallisationstemperatur wird in dieser Arbeit, im Unterschied zu früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe, das Symbol  $T_X$ , ebenfalls konform zur Literatur, verwendet.

1964 als Streuung an magnetischen Störstellen, bei der der Spin der Störstelle umgedreht (*spin-flip*), d.h. mit dem eines Leitungselektrons ausgetauscht wird,<sup>17</sup> durch Störungsrechnung zweiter Ordnung theoretisch erklären konnte [Kon64]. Die magnetischen Störstellen sind so von einer Wolke aus Leitungselektronen mit entgegengesetztem Spin umgeben. Durch WILSON konnte gezeigt werden [Wil75], dass unterhalb  $T_K$  die Störstellen komplett von den Spins der Leitungselektronen abgeschirmt werden – das System bildet eine unmagnetische FERMI-Flüssigkeit, die durch energetische Anregungen der Größenordnung  $k_B T_K$  charakterisiert ist [Noz74, Ful95]. Dies ist mit einem Energiegewinn verbunden [Hew93]. Dieses Verhalten steht in Konkurrenz zur oben besprochenen RKKY-Wechselwirkung (Kap. 2.6.1). Es hängt also vom betrachteten System ab, ob es langreichweitig magnetisch ordnet oder paramagnetisch bleibt [Don77].

Bereits 1961 hatte ANDERSON untersucht, unter welchen Bedingungen einzelne magnetische Störstellen, bestehend aus einem ungepaarten d-Elektron, in einer unmagnetischen Matrix existieren können [And61]. Die spin-flip-Streuung von Leitungselektronen an den Spins der Störstellen erfolgt darauf aufbauend dadurch, dass das Elektron der Störstelle an die Oberfläche des Leitungsband bei  $E_F$  tunnelt und ein Elektron, u.U. mit entgegengesetztem Spin, das Störstellenniveau besetzt. Eine gleichzeitige Besetzung des Störstellenniveaus mit zwei Elektronen wird durch die COULOMB-Wechselwirkung verhindert. Bei  $E \gtrsim E_F$  bildet sich so ein sehr schmales Band der Breite  $k_B T_K$  und hoher Zustandsdichte aus, das als KONDO-Peak, KONDO-Resonanz,<sup>18</sup> oder ABRIKOSOV-SUHL-Resonanz bezeichnet wird [Abr65, Suh65] (Abb. 2.5).



**Abbildung 2.5:** Temperaturabhängige Zustandsdichte eines KONDO-Systems [Bra84].

Obwohl bei der theoretischen Beschreibung das verdünnte Vorliegen und damit der Ausschluss einer Wechselwirkung der Störstellen untereinander wichtig ist, wurden später auch *konzentrierte Systeme* in diesem Zusammenhang untersucht [Bra84]. Bei periodischer Anordnung der Störstellen spricht man vom KONDO-Gitter-Modell. Viele Eigenschaften sind mit denen der verdünnten Systeme vergleichbar [Coq68]. Jedoch spaltet bei diesem *kollektiven* KONDO-Effekt die KONDO-Resonanz in zwei Maxima auf [Mar81], die von einer Pseudo-Lücke getrennt werden [Bre84] – das System kann so bei geeigneter Lage von  $E_F$  zum KONDO-Halbleiter bzw. -Isolator werden. Zusätzlich tritt nun eine weitere, mit den nun kohärenten Streueignissen verbundene Energieskala mit einer charakteristischen Temperatur  $T_{coh} < T_K$  auf, die bei  $T < T_{coh}$  zu einem Widerstandsanteil  $\propto T^2$  führen [Lav82, Gre91]. Dies wird mit der Wechselwirkung der im KONDO-Gitter-Modell auftretenden Quasiteilchen im Sinne der o.g. FERMI-Flüssigkeit, d.h. vereinfacht den Elektronen der Störstellen mit den zugehörigen Ab-

<sup>17</sup>Es handelt sich damit um einen antiferromagnetischen Effekt.

<sup>18</sup>Die Verwendung des Begriffs Resonanz an dieser Stelle, ist von der Verwendung im Zusammenhang mit den in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Theorien zu unterscheiden!

schirmwolken, begründet, die über das BLOCH-Theorem kohärent koppeln.<sup>19</sup> Diese zusammengesetzten Ladungsträger besitzen den gleichen Spin und die gleiche Ladung wie Elektronen. Die schmale KONDO-Resonanz führt zu extrem großen effektiven Massen ( $m^* \approx 100 \dots 1000 m_e$ ). Diese Ladungsträger werden daher als *Schwere Fermionen* (HF) bezeichnet.

## 2.7 Elektronischer Transport

Aus Abb. 2.1a wird ersichtlich, dass mit der Resonanz Transportanomalien einhergehen müssen. Da zum elektronischen Transport nur die Elektronen in einem schmalen Energieintervall am Rande der FERMI-Kugel in Frage kommen, diese aber durch die Resonanz resp. die Ausbildung stehender Wellen nur bedingt zur Leitfähigkeit beitragen können, erwartet man bspw. einen hohen Widerstand. Je tiefer die Pseudolücke ist, desto höher sollte der Widerstand sein.

### 2.7.1 Elektrischer Widerstand

Nach diesen qualitativen Argumenten sollen im Folgenden verschiedene Ansätze vorgestellt werden, die prinzipiell eine quantitative Verknüpfung von Transport und Struktur zulassen.

#### FABER-ZIMAN-Formalismus

Der ZIMAN-Formalismus [Zim61, Fab65, Bay64] für einfache amorphe und flüssige Metalle basiert auf der Beschreibung elektronischer Transporteigenschaften durch die BOLTZMANN-Gleichung. Dabei wirken die Ionen, deren Einfluss störungstheoretisch behandelt wird, durch ihr Pseudopotential auf die *annähernd freien Leitungselektronen*, die eine schwache quasielastische Streuung an den Ionen erfahren. In dieser Theorie ist der elektrische Widerstand  $\rho$  über die ZIMAN-Formel

$$\rho = \frac{12\pi m_e^2}{e^2 \hbar^3 k_F^2 n_0} \int_0^{2k_F} dK S(K) \cdot |v(K)|^2 \cdot K^3 \quad (2.17)$$

mit dem Strukturfaktor  $S(K)$  verknüpft. Die Wichtung mit  $K^3$  bewirkt eine besonders starke Abhängigkeit des Widerstandes vom Integranden bei der Obergrenze des Integrals, also von  $S(2k_F)$  und  $v(2k_F)$ . Sind im Falle der Resonanz diese beiden Werte besonders groß (Abb. 2.3b,d), so ist auch ein großer spezifischer elektrischer Widerstand bis hin zu isolierendem Verhalten zu erwarten.

Die Temperaturabhängigkeit von  $\rho$  wird durch die Höhe und die relative Lage des relevanten Strukturmaximums in  $S(K)$  in Bezug auf  $2k_F$  bestimmt und durch den reduzierten Temperaturkoeffizienten des Widerstandes  $\alpha$  charakterisiert, welcher durch

$$\alpha(T') = \frac{1}{\rho(T')} \cdot \left. \frac{d\rho(T)}{dT} \right|_{T'} = \left. \frac{d \ln(\rho(T))}{dT} \right|_{T'} = - \left. \frac{d \ln(\sigma(T))}{dT} \right|_{T'} \quad (2.18)$$

definiert ist. Abbildung 2.6 zeigt dies schematisch für ein *a*- bzw. *l*-System. Da nach ZIMAN rechts und links des Maximums die Intensität und damit nach Gl. (2.17) auch der spezifische Widerstand mit zunehmender Temperatur anwächst, erhält man für den Fall,

---

<sup>19</sup>Im Falle von bspw. Ce-Systemen ist die räumliche Ausdehnung der 4f-Zustände so gering, dass ein direkter Überlapp nicht möglich ist [Bra84].

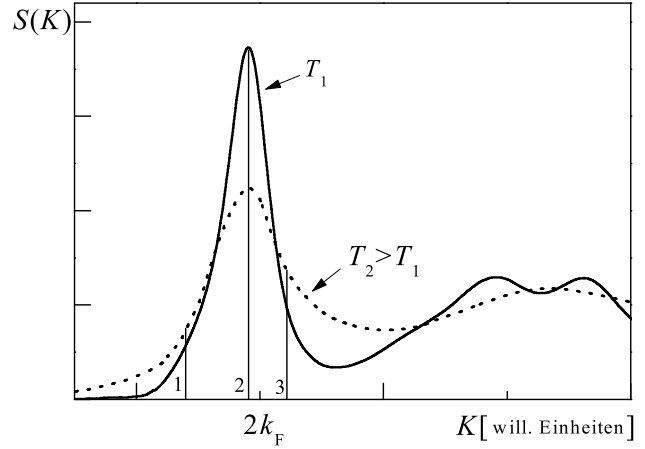
dass sich in Abb.2.6  $2k_F$  an Position 1 oder 3 befindet, *positive*  $\alpha$  (PTC). Befindet sich im Falle von Resonanz  $2k_F$  hingegen an Position 2, also praktisch in Koizidenz mit dem Strukturmaximum, liegt ein *negativer* Temperaturkoeffizient (NTC) vor, da die Höhe des Maximums mit steigender Temperatur sinkt. Ein NTC kann somit als Indiz für das Vorliegen von Resonanz angesehen werden.

Für Legierungen wird zum FABER-ZIMAN-Formalismus übergegangen [Fab65]. Der *totale Strukturfaktor* setzt sich nun aus den *partiellen Strukturfaktoren* zusammen und es werden die *Pseudopotentiale der Komponenten* benutzt.

Eine weitere Modifikation erhielt das Modell durch BAYM [Bay64], wobei durch die Verwendung des dynamischen Strukturfaktors  $S(K, \omega)$  auch dynamische Anregungen berücksichtigt werden konnten.

Enthalten die betrachteten Legierungen TM, ist die Annahme schwacher Streuung wegen des Auftretens der *d*-Zustände nicht mehr gewährleistet. Diesem Umstand kann durch Einführung von Transfer-Matrizen (*t*-Matrizen) in einer, dem FABER-ZIMAN-Formalismus prinzipiell äquivalenten Theorie Rechnung getragen werden [Ros87, Dre72].

Auch wenn die genaue Analyse im Rahmen der FABER-ZIMAN-Theorie z.B. wegen der unzureichenden Kenntnis der Pseudopotentiale von Legierungen und oft auch der partiellen Strukturfaktoren schwierig ist, eignen sich ihre Aussagen zu  $\rho$  und  $\alpha$  aber trotzdem in zumindest qualitativer Weise zur Abschätzung dafür, ob Resonanz vorliegt.



**Abbildung 2.6:** Schematisches  $S(K)$  eines amorphen Systems bei zwei verschiedenen Temperaturen ( $T_2 > T_1$ ) und drei verschiedenen Lagen (1,2,3) von  $2k_F$  (nach [Zim74]).

## Spektralleitfähigkeit

Als ein weiteres Modell sei die Theorie der Spektralleitfähigkeit  $\sigma(E)$  genannt [Cut69, End90, Pie93, Pie93a], dessen Entwicklung in jüngerer Zeit durch LANDAURO und SOLBRIG v.a. für quasikristalline Systeme vorangetrieben wurde [Lan00a]. Es konnte gezeigt werden, dass es auch Aussagen zu *a*-Al-TM-Systemen zulässt [Mad00, Bar03]. Aus  $\sigma(E)$  können u.a. die temperaturabhängigen Transportgrößen Leitfähigkeit  $\sigma(T)$  und normaler HALL-Koeffizient  $R_0(T)$  hergeleitet werden.  $\sigma(E)$  ist unter Annahme energieunabhängiger Diffusivität proportional zur elektronischen Zustandsdichte  $D(E)$  [Lan01, Sol03]. Die Form von  $\sigma(E)$  lässt somit Aussagen über die Form der Pseudobandlücke zu. Für den spezifischen elektrischen Widerstand ergibt sich

$$\frac{1}{\rho(T)} = \sigma(T) = \int dE \sigma(E) \cdot \left( -\frac{\partial f(E, T)}{\partial E} \right) \quad (2.19)$$

Durch die mit negativem Vorzeichen im Integral stehende Ableitung der FERMI-DIRAC-Statistik  $f(E, T)$  nach der Energie, die je nach Temperatur mehr oder weniger einer Delta-Funktion bei  $E_F$  (für  $T > 0$  beim chemischen Potential der Elektronen  $\mu(T)$ ) ähnelt, kann in Gl. (2.19) das Integral näherungsweise (exakt nur bei  $T = 0$ ) durch  $\sigma(E_F)$  ersetzt werden. Damit ist  $\rho(T) = \sigma(T)^{-1} \propto D(\mu(T))^{-1}$  auch in diesem Modell ein Maß für die Tiefe der Pseudolücke.

### Weitere Effekte

Der Erfolg der ZIMAN-artigen Theorien liegt in der Erklärung der negativen Temperaturkoeffizienten flüssiger und amorpher Systeme. Im Laufe der Zeit wurden weitere Modelle entwickelt, die einen NTC auch in Systemen erklären konnten, bei denen der Widerstand zu hoch war, um mit realistischen Annahmen im Rahmen des FABER-ZIMAN-Formalismus erklärt werden zu können [Mue80]. Meist treten jedoch mehrere der genannten Effekte überlagert auf, was eine Interpretation der Temperaturabhängigkeiten von  $\rho$  und  $\alpha$  erschwert.

Eines dieser Modelle wird wegen seiner Analogie zum „magnetischen“ KONDO-Effekt (mKE, Kap. 2.6.2) als *struktureller* KONDO-Effekt (sKE) bezeichnet.<sup>20</sup> Hierbei wechselwirken die Leitungselektronen mit durch die Unordnung verursachten dynamischen Anregungen. Der auftretende HAMILTON-Operator ähnelt formal dem beim mKE genutzten, was sich, analog zu diesem, in einem NTC mit logarithmischer Temperaturabhängigkeit äußert [And72, Coc75, Tsu78]. Die prominentesten dieser Anregungen stellen sog. Zwei-Niveau-Tunnelsysteme dar. Die zwei betrachteten, nahezu identischen, Anordnungen von Atomen, zwischen denen das System hin- und herwechseln kann, sind energetisch fast entartet und durch eine Tunnelbarriere getrennt [And72]. Es besteht auch die Möglichkeit, dass die Tunnelsysteme indirekt den FABER-ZIMAN-Widerstand beeinflussen. Zum einen kann dies über deren Auswirkung auf die thermische Ausdehnung [Knu84] oder durch deren Berücksichtigung im dynamischen Strukturfaktor geschehen [Bla79]. Ein angelegtes Magnetfeld beeinflusst *die* logarithmischen NTC nicht.

Ein weiterer Effekt, der einen NTC bewirkt, basiert auf der schwachen Lokalisierung von Elektronen [Ber84]. Dabei wechselwirkt ein einzelnes Elektron mit sich selbst, indem sich Elektronenwellen durch elastische Vielfachstreuung auf zeitumgekehrten Wegen am Ausgangspunkt konstruktiv überlagern und das Elektron dort lokalisieren.

Ein letzter Effekt, der hier genannt werden soll, ist das s-d-Streumodell nach MOTT, das besonders für Systeme mit d-Zuständen bei  $E_F$  neben dem NTC auch die vergleichsweise hohen Widerstände von TM-Systemen erklären kann [Mot72]. Durch die hohe Zustandsdichte der d-Niveaus stehen viele Endzustände für die Streuvorgänge zur Verfügung, wodurch die Streuwahrscheinlichkeit und damit  $\rho$  erhöht wird.

### 2.7.2 HALL-Effekt und Magnetowiderstand

Als HALL-Effekt (HE) wird das Auftreten einer Spannung  $U_H$  an einer Probe *senkrecht* zur Stromrichtung bezeichnet, wenn sich die Probe in einem äußeren Magnetfeld senkrecht zur Stromrichtung und senkrecht zu dieser auftretenden Spannung befindet (Abb. 2.7). Der HALL-Koeffizient  $R_H$  vermittelt dabei zwischen angelegtem  $B$ -Feld beim Probenstrom  $I$  und der gemessenen HALL-Spannung  $U_H$  an einer Probe der Dicke  $d$  nach

$$U_H = R_H \frac{IB}{d} \quad . \quad (2.20)$$

Die Größe

$$R^H = \frac{U_H}{I} = R_H \frac{B}{d} \quad (2.21)$$

---

<sup>20</sup>Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich im Weiteren Begriffe der Art KONDO-... stets auf den mKE.



wird als HALL-Widerstand<sup>21</sup> bezeichnet. Wird diese Größe noch mit der Probendicke  $d$  multipliziert, so ergibt sich der spezifische HALL-Widerstand<sup>22</sup>

$$\rho_H = R_H B \quad . \quad (2.22)$$

### Normaler Anteil – LORENTZ-Beitrag

Im einfachsten Fall kann das Auftreten einer transversalen Spannung als Wirkung der LORENTZ-Kraft  $F_L$  auf die den Stromfluss tragenden Ladungsträger der Ladung  $q_c$  verstanden werden. Dazu betrachtet man einen quaderförmigen Leiter der Dicke  $d$  und der Breite  $b$  der von einem Strom  $I$  durchflossen wird und an den transversal zur Stromrichtung ein Magnetfeld  $B$  anliegt (Abb. 2.7). Die Ladungsträger werden seitlich abgelenkt und häufen sich je nach Vorzeichen an den Seiten der Probe an, wodurch ein elektrisches Gegenfeld  $E_H$  entsteht, welches sich durch das Auftreten einer Spannung, der HALL-Spannung  $U_H = E_H b$ , senkrecht zur Stromrichtung und senkrecht zum Magnetfeld äußert. Dieses konstante Feld stellt sich ein, wenn sich im Gleichgewicht  $q_c E_H = q_c \frac{U_H}{b} = F_L = q_c v_c B$  ergibt. Mit der Ladungsträgerdichte  $n_c$  und der Definition der Stromdichte  $j = n_c q_c v_c = \frac{I}{A} = \frac{I}{bd}$  kann die Driftgeschwindigkeit  $v_c$  der Ladungsträger ersetzt werden, wodurch sich

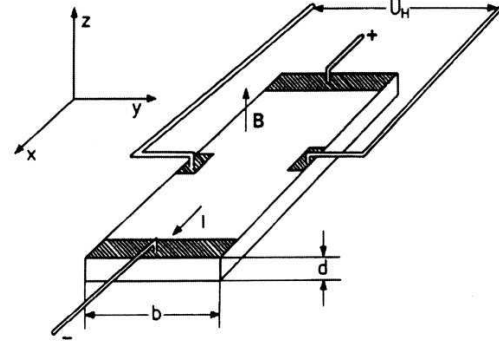


Abbildung 2.7: HALL-Geometrie [Iba81].

$$U_H = \frac{1}{q_c n_c} \frac{IB}{d} = R_0 \frac{IB}{d} \quad (2.23)$$

und der *normale* HALL-Koeffizient

$$R_0 = \frac{1}{q_c n_c} \quad (2.24)$$

ergibt. Dies wird als *normaler* Anteil oder LORENTZ-Beitrag zum HE (nHE) bezeichnet. Da speziell im Modell freier Elektronen nur Elektronen als Ladungsträger in Frage kommen (DRUDE-LORENTZ-HE), d.h.  $q_c = -|e|$  und  $n_c = \bar{n}_e$  ist, nimmt  $R_0$  nur negative Werte an:

$$R_0 = -\frac{1}{|e|\bar{n}_e} = -\frac{1}{|e|\bar{n}_0 \bar{Z}} \quad . \quad (2.25)$$

### HALL-Effekt im Modell der Spektralleitfähigkeit

Im Modell der Spektralleitfähigkeit ist der normale Anteil am HALL-Koeffizienten nach

$$R_0(T) \propto \frac{\sigma_H(T)}{\sigma^2(T)} \quad (2.26)$$

<sup>21</sup>Unglücklicherweise werden sowohl der HALL-Koeffizient als auch der HALL-Widerstand in der Literatur mit  $R$  bezeichnet. Die Unterscheidung erfolgt durch die Position des Indexes!

<sup>22</sup>Um mit dem Großteil der Fachliteratur konform zu gehen, befindet sich der Index H im Gegensatz zum HALL-Widerstand hier wieder in tiefgestellter Position!

gegeben [Pie93], wobei

$$\sigma_H(T) = \int dE \sigma_H(E) \cdot \left( -\frac{\partial f(E, T)}{\partial E} \right) \quad \text{mit} \quad \sigma_H(E) \propto \frac{d\sigma(E)}{dE} \propto \frac{dD(E)}{dE} \quad (2.27)$$

gilt. Der HALL-Koeffizient liefert also letztendlich ein Maß für den Anstieg der elektronischen Zustandsdichte bei  $E_F$  (bzw. bei  $\mu(T)$  für  $T > 0$ ). Man bezeichnet die für den elektrische Transport verantwortlichen Ladungsträger als *elektronenartig*, wenn der Anstieg der Zustandsdichte bei  $E_F$  positiv ist und als *lochartig*, wenn er negativ ist. Es kann also ein oft gemessener positiver HE elegant erklärt werden.<sup>23</sup> Im Spezialfall vorliegender Resonanz sollte bei  $T = 0$  der Anstieg der Zustandsdichte bei  $E_F$  verschwinden, da  $E_F$  exakt im Minimum der Zustandsdichte liegt bzw. man erwartet für  $T > 0$  einen Nulldurchgang, resp. einen Vorzeichenwechsel in  $R_0$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und/oder der Temperatur.

### Anomale Anteile

Neben dem LORENTZ-Beitrag gibt es mehrere Beiträge zum HE, die als *anomale* Anteile oder anomaler HE (aHE) bezeichnet werden und bis heute nur unzureichend verstanden sind [Sin08, Kov10, Nag10].<sup>24</sup> Sie hängen mit der Magnetisierung  $M$  der Probe durch das äußere Feld  $B$  zusammen [Hur72]. Der HALL-Koeffizient  $R_H$  spaltet damit in zwei Summanden auf und für den spezifischen HALL-Widerstand gilt<sup>25</sup>

$$\rho_H = R_0 B + R_s M \quad [\text{Pug30}], \quad (2.28)$$

wobei  $R_s$  als *spontaner*<sup>26</sup> HALL-Koeffizient bezeichnet wird [Hur72]. Es besteht nun im Gegensatz zu Gl. (2.22) i.Allg. kein linearer Zusammenhang mehr zwischen  $\rho_H$  und  $B$ . Zur getrennten Bestimmung von  $R_0$  und  $R_s$  muss die Ableitung

$$\frac{\partial \rho_H}{\partial B} = R_H(B) = R_0 + R_s \cdot \frac{\chi_m(B)}{\mu_0} \quad , \quad (2.29)$$

gebildet werden, wobei die magnetische Suszeptibilität

$$\chi_m(B) = \mu_0 \cdot \frac{\partial M}{\partial B} \quad (2.30)$$

genutzt wurde. Im Nullfeld wird die als *anomaler*<sup>27</sup> HALL-Koeffizient bezeichnete Abkürzung  $R_a = R_s \cdot \frac{\chi_m(0)}{\mu_0}$  eingeführt.

---

<sup>23</sup>Das Auftreten positiver  $R_0$  in *a*-TM-Legierungen ist im Rahmen verschiedener Modelle diskutiert worden, die die Auswirkung von d-Zuständen auf die Zustandsdichte bzw. die Dispersionsrelation der Elektronen berücksichtigen und in ihren Aussagen dem Modell der Spektralleitfähigkeit ähnlich sind [How85, Ngu87].

<sup>24</sup> „Despite the long history and the considerable practical importance, the theory of the anomalous Hall effect has remained controversial. The first steps to explain the aHE in ferromagnets were made more than 50 years ago. Since then many articles were published to correct previous mistakes and to suggest new explanations. Many of such efforts still were incomplete. While they resolved several pieces of the puzzle they also disregarded others. Sometimes distinct quantitative predictions followed from applications of different methods to the same model. Such controversy persists even at the present time.“ [Sin08]

<sup>25</sup>Die genutzten Gleichungen sind auf dünne Schichten zugeschnitten, indem der entsprechende Entmagnetisierungsfaktor bereits einbezogen wurde [Hur72].

<sup>26</sup>Historisch wurde dieser Effekt zuerst für Systeme mit *spontaner* magnetischer Ordnung untersucht.

<sup>27</sup>Die hier verwendete Nomenklatur ist in der Literatur keineswegs einheitlich. Bspw. wird oft auch  $R_s$  als anomaler HALL-Koeffizient bezeichnet [Nag10, Hur72].

Bei magnetisch ordnenden Proben ergibt sich oberhalb der Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  nach Gl. (2.30)  $\chi_m(B > \mu_0 M_S) = 0$  und damit nach Gl. (2.29)  $R_H(B) = R_0$ . Im Nullfeld (unter Vernachlässigung einer Remanenz) gilt dagegen  $R_H = R_0 + R_s \cdot \frac{\chi_m(0)}{\mu_0} = R_0 + R_a$ . Diese beiden Grenzfälle können zur Trennung der HALL-Koeffizienten genutzt werden (Kap. 4.5). Zur Bestimmung von  $R_s$  ist die Kenntnis von  $\chi_m(0)$  notwendig.

Im paramagnetischen Fall gilt  $\chi_m(B) = \chi_m(0) \neq 0$ , d.h. nach Gl. (2.29) hängt  $\rho_H$  linear von  $B$  ab, wobei der Anstieg durch  $R_H = R_0 + R_s \cdot \frac{\chi_m(0)}{\mu_0} = R_0 + R_a$  gegeben ist. Eine Trennung von  $R_0$  und  $R_s$  ist nun nicht mehr für *eine* Messung bei einer *bestimmten* Temperatur möglich. Ist jedoch  $\chi_m(0, T)$  bekannt, kann durch eine Auftragung von  $R_H(T)$  über  $\chi_m(0, T)$  aus dem Achsenabschnitt der zu erwartenden Geraden  $R_0$  und aus deren Steigung  $R_s$  ermittelt werden [Hur72], unter der Annahme, dass  $R_0$  und  $R_s$  im wesentlichen  $T$ -unabhängig sind. Hieraus wird auch deutlich, dass ein lineares  $\rho_H(B)$  nicht, wie im unmagnetischen Falle oder im ordnenden Falle für  $B > \mu_0 M_S$ , nur im normalen Anteil begründet ist und dass ein positives  $R_H$  nicht unbedingt in lochartigen Ladungsträgern zu suchen ist, sondern durchaus auch von einem anomalen Anteil stammen kann, der einen negativen LORENTZ-Anteil überkompensiert!

Die Kenntnis von  $R_s$  getrennt von  $\chi_m$  ist wichtig, da sich in  $R_s$  die Effekte äußern, die Anlass zum aHE geben. Dazu gehört zum einen der *side-jump*-Effekt, der auf einer quantenmechanischen Erweiterung der BOLTZMANN-Gleichung basiert (BERRY-Phase) [Ber70, Nag10], bei dem ein Elektronenwellenpaket bei jedem Streueignis eine kleine *transversale Verschiebung* erfährt und zum anderen der *skew-scattering*-Effekt [Hur72], der auftritt, wenn zusätzlich zu einem Streumechanismus Spin-Bahn-Wechselwirkung hinzukommt (MOTT-Streuung) [Smi55, Smi58, Nag10], wodurch die Ladungsträger bei jedem Streueignis eine *transversale Geschwindigkeitskomponente* erhalten. Skew-scattering ist in KONDO-Systemen von großer Bedeutung [Fer73]. Bei beiden Effekten wird die Links-Rechts-Symmetrie gebrochen.

## Magnetowiderstand

Neben dem HE haben Magnetfelder auch Einfluss auf den Widerstand der Probe. Bleibt man in der oben beschriebenen Geometrie (Abb. 2.7), so spricht man vom Auftreten des *transversalen Magnetowiderstandes*

$$\frac{R(B) - R(0)}{R(0)} = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} = \frac{\Delta\rho}{\rho(0)} \quad . \quad (2.31)$$

Wie beim HE gibt es auch auf den Magnetowiderstand (MWS) verschiedene Einflüsse. Beim sog. LORENTZ-Magnetowiderstand ergibt sich das Verhältnis aus Gl. (2.31) zu

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = \beta (\mu_c B)^\delta \quad , \quad (2.32)$$

wobei im einfachsten Falle  $\delta = 2$  beträgt und  $\beta$  vom Streumechanismus abhängt [Wei81]. Dabei ist  $\mu_c$  die Beweglichkeit der Ladungsträger. Der Einfluss des Magnetfeldes führt also im einfachsten Fall zu einer quadratischen Zunahme des Widerstandes. Dies lässt sich, wie beim LORENTZ-Beitrag zum HE, durch das Ablenken der Ladungsträger durch die LORENTZ-Kraft verstehen. Die Trajektorien der Ladungsträger werden dadurch effektiv verlängert, wodurch die Streuwahrscheinlichkeit und damit der Widerstand erhöht wird. Insbesondere wird auch im Rahmen der FABER-ZIMAN-Theorie ein positiver MWS  $\propto B^2$  erwartet [Jon82]. Durch die Unterdrückung der Spin-flip-Prozesse unter einem angelegtem Magnetfeld wird in KONDO-Systemen ein negativer MWS erwartet und gefunden [Sam76, Rau87, Weh92].

## 2.8 Dielektrische Funktion und Plasmaresonanz

Bei der Plasmaresonanz handelt es sich um kollektive Anregungen des elektronischen Systems, bei der im klassischen langwelligen Grenzfall das gesamte FERMI-Gas harmonische Schwingungen vor dem Hintergrund der positiv geladenen Atomrümpfe ausführt. Die Eigenfrequenz (*Plasmafrequenz*) dieser Oszillationen<sup>28</sup> ist mit einer Nullstelle der dielektrischen Funktion identisch und ergibt sich im ungedämpften Fall zu

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 m_e}} = \sqrt{\frac{\bar{n}_0 \bar{Z} e^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 m_e}} = \frac{E_P}{\hbar}. \quad (2.33)$$

Dabei ist  $\varepsilon_r$  die relative Permittivität des Ionenhintergrundes und  $E_P$  die Plasmaenergie [Rae80, Fal97]. Die Schwingungen sind quantisiert. Die zugehörigen Quasiteilchen werden *Plasmonen* genannt und können bspw. durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) nachgewiesen werden (Kap. 3.2). Aus der Messung der Plasmaenergie können in einfachen Fällen Aussagen über die mittlere Elektronendichte  $\bar{n}_e = \bar{n}_0 \bar{Z}$  gemacht werden. Zur dielektrischen Funktion tragen jedoch auch Interbandanregungen bei. Liegen deren Energien in der Nähe von  $E_P$ , kommt es u.U. zu einer Verschiebung der gemessenen Plasmaenergie [Fal97].

Durch verschiedene Mechanismen der Dämpfung werden die Resonanzen zu Maxima der Halbwertsbreite

$$\Delta E_{1/2} = \hbar \cdot \frac{1}{\tau_P} \quad (2.34)$$

verbreitert, die durch LORENTZ-Funktionen beschrieben werden können, wobei  $\tau_P$  die relevante Relaxationszeit ist [Fal97]. Eine genauere Betrachtung zeigt, dass Plasmonen eine flache Dispersion aufweisen [Rae80] und sich im Ortsraum als longitudinale Ladungsdichteoszillationen äußern. Der oben beschriebene Grenzfall gilt somit für  $k \rightarrow 0$ .

Im Falle der *a*-Al-3d-TM-Systeme konnte festgestellt werden, dass sich unabhängig vom konkreten TM die gemessenen  $E_P$  durch die Annahme  $Z_{Al} = 3 \frac{e}{a}$  bzw.  $Z_{TM} = 5 \frac{e}{a}$  und der theoretischen Dichten  $\bar{n}_0^{\text{th}}$  beschreiben lassen [Sti04, Sti07a], was im Widerspruch zu den für die Strukturbildung als relevant angesehenen Valenzen der TM nach Gl. (2.13) steht. Ob diese Systematik eine Fortsetzung bei den *a*-Al-RE-Systemen findet, ist auch Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

## 2.9 Die Seltenen Erden

Als *Seltene Erden* wird eine Teilgruppe der TM, genauer der *frühen* TM (ETM) bezeichnet,<sup>29</sup> die die 17 Elemente Sc, Y, La und die Lanthanoide umfasst (Tab. 2.1). Die durch die Bezeichnung implizierte „Seltenheit“ bezieht sich nicht auf das Vorkommen dieser Elemente in der Natur, sondern ist historisch begründet. Beispielsweise kommt Ce häufiger als Cu, Y häufiger als Pb und Lu als „seltenste“ Erde häufiger als Hg vor [Wal10]. Lediglich Pm ist aufgrund seiner Radioaktivität tatsächlich selten. Der Begriff *Erde*, ist eine alte Bezeichnung für ein Oxid und wird ebenfalls historisch genutzt, da diese Elemente in Form ihrer Oxide in der Natur

<sup>28</sup>In der vorliegenden Arbeit sind mit Plasmaoszillationen stets *Volumen*plasmaoszillationen gemeint.

<sup>29</sup>Ca wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenfalls als TM, speziell ETM, betrachtet. Zwar besitzt atomares Ca keine besetzten d-Zustände, jedoch treten in metallischem Ca [Bar84, Bar85] und in Ca-Legierungen deutliche d-Anteile in der Zustandsdichte auf [Mor94].

Element		OZ	EN	$\frac{r_A}{\text{pm}}$	$\frac{T_m}{\text{K}}$	$\frac{T_b}{\text{K}}$	$\frac{n_0^l}{\text{nm}^{-3}}$	$\frac{p_v}{\text{mbar}}$
<b>Aluminium</b>	<b>Al</b>	<b>13</b>	<b>1,61</b>	<b>121</b>	<b>933</b>	<b>2792</b>	<b>53,009</b>	<b>8,0</b>
<b>Scandium</b>	<b>Sc</b>	<b>21</b>	<b>1,36</b>	<b>170</b>	<b>1814</b>	<b>3103</b>	<b>37,509</b>	<b>8,0·10<sup>-1</sup></b>
<b>Yttrium</b>	<b>Y</b>	<b>39</b>	<b>1,22</b>	<b>190</b>	<b>1799</b>	<b>3609</b>	<b>37,509</b>	<b>4,0·10<sup>-2</sup></b>
<b>Lanthan</b>	<b>La</b>	<b>57</b>	<b>1,10</b>	<b>207</b>	<b>1193</b>	<b>3743</b>	<b>51,708</b>	<b>1,3·10<sup>-2</sup></b>
<b>Cer</b>	<b>Ce</b>	<b>58</b>	<b>1,12</b>	<b>204</b>	<b>1068</b>	<b>3633</b>	<b>65,61</b>	<b>1,9·10<sup>-2</sup></b>
Praseodymium	Pr	59	1,13	203	1208	3563	74,819	4,7·10 <sup>-1</sup>
Neodymium	Nd	60	1,14	201	1297	3373	70,484	1,0
Promethium	Pm	61	-	199	1373	3273	75,86	-
Samarium	Sm	62	1,17	198	1345	2076	78,377	7,3·10 <sup>2</sup>
Europium	Eu	63	-	198	1099	1800	79,83	5,3·10 <sup>3</sup>
Gadolinium	Gd	64	1,20	196	1585	3523	75,246	2,6
Terbium	Tb	65	-	194	1629	3503	75,246	4,7·10 <sup>-1</sup>
Dysprosium	Dy	66	1,22	192	1608	2840	75,246	1,9·10 <sup>1</sup>
Holmium	Ho	67	1,23	192	1734	2993	75,246	9,3
Erbium	Er	68	1,24	189	1802	3141	75,246	9,3
Thulium	Tm	69	1,25	190	1818	2223	75,246	9,3·10 <sup>2</sup>
Ytterbium	Yb	70	-	187	1097	1469	75,246	4,0·10 <sup>3</sup>
Lutetium	Lu	71	1,27	187	1925	3675	60,571	9,3·10 <sup>-2</sup>
Calcium	Ca	20	1,00	176	1115	1757	20,511	3,0·10 <sup>3</sup>
Titan	Ti	22	1,54	160	1941	3560	51,708	1,2·10 <sup>-2</sup>
Vanadium	V	23	1,63	153	2183	3680	65,61	2,7·10 <sup>-3</sup>
Chrom	Cr	24	1,66	139	2180	2944	74,819	1,3
Mangan	Mn	25	1,55	139	1519	2334	70,484	1,7·10 <sup>2</sup>
Eisen	Fe	26	1,83	132	1811	3134	75,86	4,0·10 <sup>-1</sup>
Cobalt	Co	27	1,88	126	1768	3200	78,377	4,0·10 <sup>-1</sup>
Nickel	Ni	28	1,91	124	1728	3186	79,83	1,9·10 <sup>-1</sup>
Kupfer	Cu	29	1,90	132	1358	3200	75,246	4,0
Zink	Zn	30	1,65	122	693	1180	60,571	9,4·10 <sup>4</sup>

**Tabelle 2.1:** Einige Daten von Al, den RE und den 3d-TM: Ordnungszahl (OZ), Elektronegativität (EN) nach PAULING [Web11], kovalenter Atomradius  $r_A$  [Cor08], Schmelztemperatur  $T_m$  [Web11], Siedetemperatur  $T_b$  [Web11], Teilchenzahldichte  $n_0^l$  in der  $l$ -Phase und Dampfdruck  $p_v$  bei  $T = 2000 \text{ K}$  [Hon57].

gefunden werden. Die korrekte Bezeichnung für die Elemente nach deren Gewinnung aus den Oxiden ist daher *Metalle der Seltenen Erden*. Die Einordnung in die Gruppe der SE erfolgt durch das sehr ähnliche chemische Verhalten dieser Elemente. Durch die chemische Ähnlichkeit lassen sich die RE nur sehr schwer voneinander trennen, was eine meist relativ geringe Reinheit

	4f	5d	5f	6s
La [Xe]	$\square\square\square\square\square\square$	$\uparrow\square\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square$	$\uparrow\downarrow$
Ce [Xe]	$\uparrow\uparrow\square\square\square\square$	$\square\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square$	$\uparrow\downarrow$
Pr [Xe]	$\uparrow\uparrow\uparrow\square\square\square$	$\square\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square$	$\uparrow\downarrow$
Nd [Xe]	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\square\square$	$\square\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square$	$\uparrow\downarrow$
Pm [Xe]	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\square$	$\square\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square$	$\uparrow\downarrow$
Sm [Xe]	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\square$	$\square\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square$	$\uparrow\downarrow$
Eu [Xe]	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\square\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square$	$\uparrow\downarrow$
Gd [Xe]	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square$	$\uparrow\downarrow$
Tb [Xe]	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\square\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square$	$\uparrow\downarrow$
Dy [Xe]	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$\square\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square$	$\uparrow\downarrow$
Ho [Xe]	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$\square\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square$	$\uparrow\downarrow$
Er [Xe]	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$\square\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square$	$\uparrow\downarrow$
Tm [Xe]	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$\square\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square$	$\uparrow\downarrow$
Yb [Xe]	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$\square\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square$	$\uparrow\downarrow$
Lu [Xe]	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square$	$\uparrow\downarrow$

**Abbildung 2.8:** Elektronenkonfigurationen von La und der Lanthanoiden in der Gasphase (nach [VSC03]).

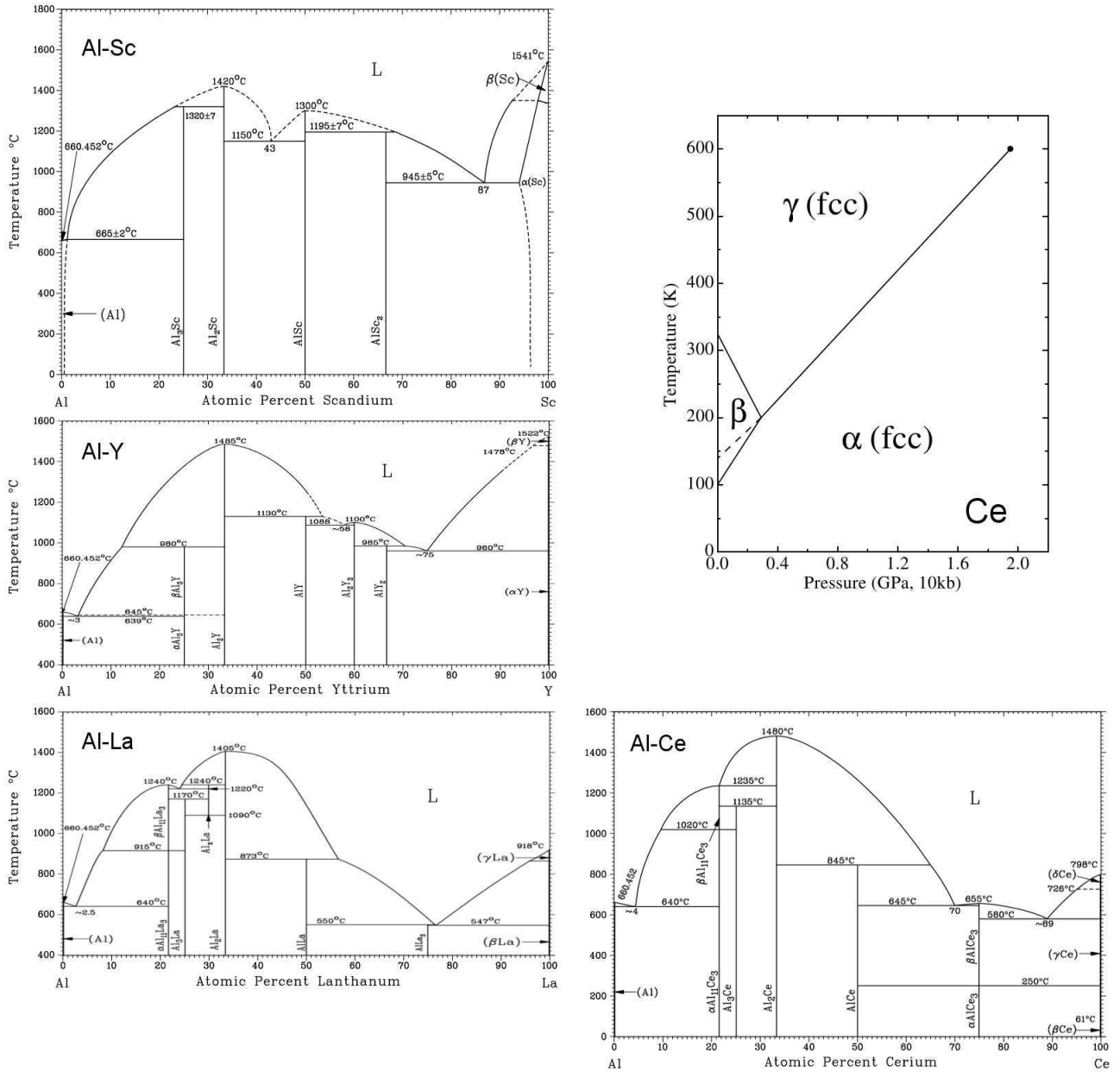
käuflich erhältlicher RE bedingt. Meist zählt man La selbst, eigentlich fälschlicherweise, zu den Lanthanoiden. Durch die sukzessive Füllung der f-Zustände mit steigender Ordnungszahl (OZ) bezeichnet man die Lanthanoide in Analogie zu den (d-)TM auch als f-TM. Lu weist vollständig gefüllte f-Niveaus auf (Abb. 2.8). Es ist daher nicht eindeutig geklärt, ob Lu zu den Lanthanoiden gezählt werden sollte.<sup>30</sup> Damit ist auch die Einordnung der Gruppe der Lanthanoide in das Periodensystem nicht vollständig geklärt, d.h. ob La oder Lu mit Sc und Y vergleichbar ist [Ham65].

Viele physikalische Eigenschaften und Besonderheiten der RE werden durch die stark lokalisierten und ungepaarten f-Elektronen bestimmt. In Materialien, die RE enthalten, führt dies zu besonderen magnetischen Effekten. Die Atomradien der Lanthanoide (Tab. 2.1) nehmen mit steigender OZ kontinuierlich ab. Zwar steigt mit steigender OZ auch die Zahl der f-Elektronen, jedoch sind diese nicht in der Lage die ebenfalls steigende Kernladung abzuschirmen. Die 5d- und 6s-Elektronen werden dadurch näher zum Kern gezogen. Dies wird als *Lanthanoidenkontraktion* bezeichnet. Während in der Gasphase die meisten Seltenen Erden divalent (Ce:  $4f^25d^06s^2$ ) auftreten (Abb. 2.8), sind sie im festen Zustand trivalent (Ce:  $4f^1(5d6s)^3$ ). Dies wird durch den Gewinn an Bindungsenergie bei der Promotion eines 4f-Elektrons in einen Bindungszustand erklärt [Law81].

1927 entdeckte BRIDGMAN [Bri27], dass elementares Ce bei einem Druck von 0,8 GPa und Raumtemperatur einen diffusionslosen isostrukturellen Phasenübergang erster Ordnung von der  $\gamma$ - in die  $\alpha$ -Phase vollzieht [Dec11] (Abb. 2.9). Dabei reduziert Ce unter Beibehaltung der *fcc*-Struktur sein Volumen um  $\approx 15\%$ . Die Übergangskurve endet in einem kritischem Punkt.<sup>31</sup> Trotz vieler experimenteller und theoretischer Untersuchungen, ist die wahre Na-

<sup>30</sup>Die Situation ist vergleichbar mit der von Zn und den 3d-TM.

<sup>31</sup>Ce ist das einzige Element, bei dem in einer fest-fest-Phasenumwandlung ein kritischer Punkt auftritt [Eb00].



**Abbildung 2.9:** Die Phasendiagramme von Al-(Sc,Y,La,Ce) in Abhängigkeit von der Konzentration [Sin96] und von Ce in Abhängigkeit vom äußeren Druck [Eb00].

tur dieses Übergangs bis heute nicht vollständig verstanden. Verschiedene Szenarien wurden im Laufe der Jahrzehnte entwickelt [Woh84, Eb00, Dec11]. In allen Modellen sind jedoch die Ce-4f-Zustände von entscheidender Bedeutung. Im einfachsten Fall kann der Effekt durch eine Änderung der Elektronenkonfiguration von Ce, d.h. einer Umbesetzung des 4f-Elektrons gesehen werden, wodurch sich der Charakter des 4f-Elektrons von lokalisiert nach itinerant ändert. Die Anwendung äußeren Drucks<sup>32</sup> führt zur tetravalenten<sup>33</sup> Konfiguration  $4f^0(5d6s)^4$ . Dem äußeren Zwang weicht das System so durch die Promotion des zweiten 4f-Elektrons aus.<sup>34</sup> Dadurch wird die Abschirmung der Kernladung verringert, wodurch die äußeren Elektronen in

<sup>32</sup>Der für den Übergang nötige Druck kann auch intrinsisch in Legierungen erreicht werden, indem Elemente zulegiert werden, die Verspannungen des Gitters hervorrufen (chemischer Druck) [Cro82].

<sup>33</sup>Ob diese Valenzen für die theoretische Berechnung der Radien von FERMI-Kugeln im Sinne des Resonanzmodells sinnvoll sind, muss sich im Fortgang der vorliegenden Arbeit zeigen.

<sup>34</sup>Dies kann als Beispiel für das Prinzip von LeCHATELIER-BROWN angesehen werden.

Richtung des Kerns gezogen werden, was die Volumenabnahme erklärt [Law49]. Obwohl einige Untersuchungen zeigten, dass das 4f-Elektron lokalisiert bleibt [Joh74, All82], scheinen neuere Ergebnisse, das Modell nach [Law49] wieder zu untermauern [Eb00]. Andere Untersuchungen zeigten zudem, dass die Valenz nicht  $4\frac{e}{a}$  sondern zwischen  $3\frac{e}{a}$  und  $4\frac{e}{a}$  liegt [Law81]. Beide Valenzzustände sind beinahe entartet. Der gemischt-valente Zustand kann als Hybridisierung beider Konfigurationen betrachtet werden. Das Problem der Valenz von Ce ist jedoch weiterhin ungelöst [Eb00]. Der Übergang des 4f-Elektrons ins Leitungsband, also das Verschieben des 4f-Niveaus über die FERMI-Kante, heißt auch, dass  $\alpha$ -Ce unmagnetisch ist.

In der kristallinen Phase sind die Lanthanoid-Systeme vor allem wegen ihres KONDO- bzw. Schwere-Fermionen-Verhaltens untersucht. Die erste entdeckte Schwere-Fermionen-Legierung ist  $\text{Al}_3\text{Ce}$ , d.h.  $\text{Al}_{75}\text{Ce}_{25}$  [And75]. Sie gilt als der Archetyp dieser Systeme und ist bis heute immer wieder Forschungsgegenstand [And09]. Eine erste Ausdehnung der Untersuchung derartiger Systeme in der amorphen Phase geschah 1985 durch CROFT im Falle  $\text{Al}_2\text{Ce}$  [Cro85], blieb jedoch weit hinter der Fülle an Arbeiten im kristallinen Falle zurück. Die Untersuchungen standen bspw. im Zusammenhang mit dem Einfluss der Unordnung auf die KONDO-Temperatur  $T_K$ , die exponentiell von der Tiefe der Störstellen und diese wiederum von der lokalen Umgebung abhängt. Erst in jüngster Vergangenheit ist das Interesse an den  $\alpha$ -Al-Ce wieder gewachsen [She07, Zen10, Zen10a, Zen11, Zen11a]. In diesen Untersuchungen stand die Frage nach dem Einfluss des druckabhängigen Ce-Volumens bei der Strukturbildung in diesen Gläsern im Vordergrund. Die Ergebnisse lassen, i.Ggs. zum kristallinen Fall, auf einen breiten Übergangsbereich von  $4f^1$  zu  $4f^0$  schließen, der mit den unterschiedlichen lokalen Umgebungen der Ce-Atome in der ungeordneten Phase begründet wurde. Zusätzlich wurde hier ein Wechsel von einem negativen zu einem positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes bei Druckerhöhung berichtet, was mit einem Aufblähen der FERMI-Kugel durch den Übergang des 4f-Elektrons in den FERMI-See begründet wurde, wodurch die Bedingung für das auftreten eines NTC im Sinne des FABER-ZIMAN-Modells nicht mehr erfüllt ist [Zen10] (vgl. Abb. 2.6).

Bei Erhöhung des Drucks über 25 GPa kristallisiert  $\text{Al}_{25}\text{Ce}_{75}$ . Dies wurde ausgenutzt, um Festkörperlösungen im Sinne von HUME-ROTHERY herzustellen [Zen09, Zen11a]. Die zunächst auftretende große Abweichung der Atomvolumina von Al und Ce wird durch den Ce-Volumenkollaps reduziert. Die entstandene Phase konnte bei Druckverringerung erhalten werden. Möglicherweise lässt sich dieser Effekt auch als weiterer Freiheitsgrad für die Strukturbildung, ähnlich der in  $\alpha$ -Na-Sn beobachteten Dichteanomalie [Mad99], ausnutzen.

In der vorliegenden Arbeit sollen binäre  $\alpha$ -Al-(Sc,Y,La,Ce)-Legierungen betrachtet werden. Während die Messungen an  $\alpha$ -Al-Ce im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, werden die Ergebnisse für  $\alpha$ -Al-(Sc,Y,La) der Literatur entnommen. Für  $\alpha$ -Al-(Sc,Y) liegen detaillierte Literaturdaten über praktisch den gesamten Konzentrationsbereich vor [Mül07, Ple10]. Für  $\alpha$ -Al-La konnten nur Daten für  $x_{\text{La}} < 20$  bzw.  $x_{\text{La}} \geq 60$  [Mue80, Tsa84, Ino88, Ino98] gefunden werden, obwohl die Proben im Bereich  $x_{\text{La}} = 40 \dots 80$  amorph herstellbar sein sollen [Shi84]. Der gleiche Bereich wird auch für  $\alpha$ -Al-Ce angegeben [Shi84]. Literaturwerte für  $\alpha$ -Al-Ce liegen vereinzelt, aber über den gesamten Konzentrationsbereich verteilt, von verschiedenen Autoren vor (siehe Kap. 4). Als Herstellungsmethode wurde meist Meltspinning aber auch Sputtern genutzt, was zu Materialdicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich führte. Für  $\alpha$ -Al-(Sc,Y) wurden [Mül07, Ple10], wie auch für  $\alpha$ -Al-Ce der vorliegenden Arbeit, die Ergebnisse an dünnen Schichten ( $d \approx 50 \text{ nm}$ ) erhalten, die mittels sequentieller Flash-Verdampfung bei 4, 2 K hergestellt wurden (Kap. 3.1). Abbildung 2.9 zeigt zur Information die Gleichgewichtsphasendiagramme der vier Systeme. Speziell Al-La und Al-Ce weisen darin große Ähnlichkeit auf.



---

## 3 Experimentelles

Im vorliegenden Kapitel werden die Herstellung der Proben, die Messmethoden und die dafür benötigten Anlagen und Hilfsmittel beschrieben. Eine Fehlerbetrachtung für die einzelnen Messgrößen befindet sich in Anhang B.

### 3.1 Probenpräparation

Die Probenpräparation begann mit der **Herstellung der Ausgangslegierung**. Bedingt durch die Reaktivität von Ce wurde diese in einem Handschuhkasten unter Ar-Atmosphäre<sup>35</sup> durchgeführt. Dazu werden die für die gewünschte Zusammensetzung benötigten Massen von Al<sup>36</sup> und Ce<sup>37</sup> abgewogen.<sup>38</sup> Für die Gesamtmassen der Ausgangslegierungen wurden jeweils 200 mg angestrebt. Die Materialien wurden anschließend in einem, direkt an den Handschuhkasten angeflanschten, Lichtbogenofen unter Ar-Atmosphäre zusammengeschmolzen. Der Lichtbogen bestand zwischen einer W-Spitze und einer wassergekühlten Cu-Platte mit mehreren Vertiefungen (Tiegel) für das Probenmaterial. Die entstandene Schmelzperle wurde mehrfach erneut aufgeschmolzen, wobei die Schmelzperle jedesmal in einen anderen Tiegel gebracht und umgedreht wurde, um ein homogenes Legierungsmaterial zu erhalten. Durch die Kühlung der Tiegel sollte eine schnelle Abschreckung nach dem Abschalten des Lichtbogens erreicht und so eine Entmischung der Probe verhindert werden. Die entstandene Probenperle wurde erneut gewogen. Die Masseverluste waren vernachlässigbar gering.

Anschließend wurde die Schmelzperle innerhalb des Handschuhkastens zu  $\approx 0,15$  mm großen Stücken zermörser<sup>39</sup>. Diese Größe hatte sich als optimal für die verwendete Verdampfungsverfahren herausgestellt und wurde durch Analysesiebe sichergestellt.<sup>40</sup> Besonders die Legierungen mit geringem Ce-Anteil waren sehr spröde und neigten dadurch zur Bildung ungünstig kleiner Korngrößen. Im Gegensatz dazu ist das Material für  $x > 60$  sehr weich und war nur schwer zermörserbar.

Nach dem Zermörsern wurden die Probenstückchen, noch immer innerhalb des Handschuhkastens, in das Drehrohr eines sog. Drehrohrofens (DRO) gefüllt. Das Drehrohr besitzt ein Innengewinde, bei dessen Drehung das darin befindliche Material in Richtung eines von einem elektrischen Strom durchflossenen und dadurch erhitztes W-Bändchen<sup>41</sup> transportiert wird. Das Material fällt auf dieses, schmilzt, benetzt es und verdampft. Dieses Verfahren wird als **sequentielle Flash-Verdampfung** bezeichnet. Das verdampfte Material kondensiert dann im Hochvakuum auf, vorzugsweise durch *l*-He, gekühlte Substrate (s.u.). Die auftreffenden Atome geben dabei ihre kinetische Energie sehr schnell an das Substrat bzw. die bereits aufgedampfte Schicht ab, wodurch die zur Kristallisation nötige Diffusion stark unterdrückt wird und *amorphe* Schichten der *zuvor eingestellten* Zusammensetzung hergestellt werden konnten.

Da für jede Messung ein neues Bändchen hergestellt wurde und der Schmelzpunkt der Legierung von der Zusammensetzung abhängig ist, musste vor jeder Messung die passende

---

<sup>35</sup>M.Braun labmaster 130 mit Ar: Messer-Griesheim N50 99,999%

<sup>36</sup>Al: AlfaAesar 044335, 99,9999%

<sup>37</sup>Ce: AmesLab, 99,99% bzw. Chempur 009089, 99,9%

<sup>38</sup>Für Al: acculab ALC-210.4 bzw. Sartorius M5P; für Ce: Sartorius RC 210 D.

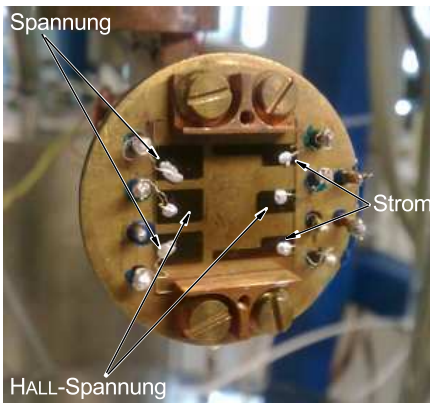
<sup>39</sup>C. Giese KG, Achat-Mörser und Pistill, 600-M-075  $\varnothing = 75$ mm

<sup>40</sup>Linker Industrietechnik, Edelstahl

<sup>41</sup>Plansee High Performance Materials,  $d = 50 \mu\text{m}$ , duktil, Es wurden Breiten von 3,5...4,5 mm genutzt.

Stromstärke für ein ordnungsgemäßes Verdampfen unter Wahrung der eingestellten Konzentration gefunden werden. Dies musste ex-situ in einem speziellen Vakuumstand geschehen, da der Aufbau der Messapparatur (Kap. 3.2) keine direkte Sicht auf das Bändchen zuließ. Für den Transport des DRO vom Handschuhkasten zu dieser Anlage, war das Material ca. 45 s der Umgebungsluft ausgesetzt. Nach dem Aufdampftest wurde das Material beim Transport des Ofens zur Messapparatur erneut ca. 90 s der Umgebungsluft ausgesetzt. Untersuchungen sowohl des Probenmaterials als auch von *reinem* Ce mit Hilfe von EDX zeigten, dass auch nach mehrminütigem Kontakt mit der Umgebungsluft praktische keine Oxidation auftrat. Das kurzzeitige Aussetzen des Probenmaterials der Umgebungsluft beim Transfer zwischen den Anlagen wurde daher als vertretbar angesehen. In Einklang damit wurde die Konstruktion eines Mechanismus, der das Drehrohr zeitweise verschließen konnte, nach mehreren fehlgeschlagenen Aufdampfversuchen aufgegeben. Verstärkt durch die Erhitzung der Verschlusskappe durch Zustrahlung vom W-Bändchen, verklumpte das Legierungsmaterial in der relativ kleinen Durchgangsöffnung und konnte so nicht bis zum W-Bändchen gelangen. Die Tendenz zur Verstopfung des Drehrohrs auch ohne Verschlusskappe wuchs mit steigendem  $x$ .

### 3.2 Apparaturen und Messmethoden



**Abbildung 3.1:** Probenhalter ohne Aufdampfmaske vor dem Aufdampfen der Schicht. Auf die 6 Au-Kontakte wurden jeweils Pt-Drähte mit Silberleitlack aufgeklebt.

Die Schichten wurden nach dem o.g. Verfahren auf entsprechende Substrate aufgedampft, die an einem Probenhalter montiert waren (Abb. 3.1), welcher sich am unteren Ende eines Kryostaten befand. Dieser war in einem Hochvakuumrezipienten aufgehängt (Abb. 3.2) und konnte im Temperaturbereich 1,9 K ... 320 K<sup>42</sup> benutzt werden. Beim Herstellen der Schicht befanden sich Probenhalter und Substrate auf  $T \gtrsim 4,2$  K.

Der Probenhalter befindet sich im Homogenitätsbereich eines supraleitenden Magneten,<sup>43</sup> dessen Bohrung selbst Teil des Rezipienten ist. Den unteren Abschluss des Rezipienten bildete die sog. Präparationskammer mit dem DRO. Das W-Bändchen des DRO befand sich genau unterhalb der Bohrung des Magneten und damit auch des Probenhalters. Die Restgasdrücke in der Präparationskammer betrugen vor dem Aufdampfen  $\approx 8 \cdot 10^{-8}$  mbar.<sup>44,45</sup>

Für die **in-situ Widerstandsmessung bei  $T \leq 320$  K** wurden Substrate genutzt, die aus einkristallinem  $\text{SiO}_2$  (Quarz) bestehen und senkrecht zur c-Achse geschnitten waren.<sup>46</sup> Auf diese wurden im Vorfeld der Messungen 6 ca. 100 nm dicke Au-Kontakte aufgedampft (Abb. 3.1), von denen 4 für eine Vier-Punkt-Widerstandsmessung und 2 für die Messung der

<sup>42</sup>Für das verwendete Thermometer LakeShore CX-1050AA besteht Gefahr bei Erwärmung über 325 K beschädigt zu werden, weshalb nicht, wie in vielen anderen Arbeiten üblich, bis 350 K getempert wurde.

<sup>43</sup>Magnex Scientific (jetzt Agilent), Bohrung  $\varnothing = 65$  mm,  $B_{\text{max}} = 7$  T, Stromversorgung LakeShore 622

<sup>44</sup>Granville-Philips 350 Ionization Gauge Controller mit 370 Naked Ionization Gauge

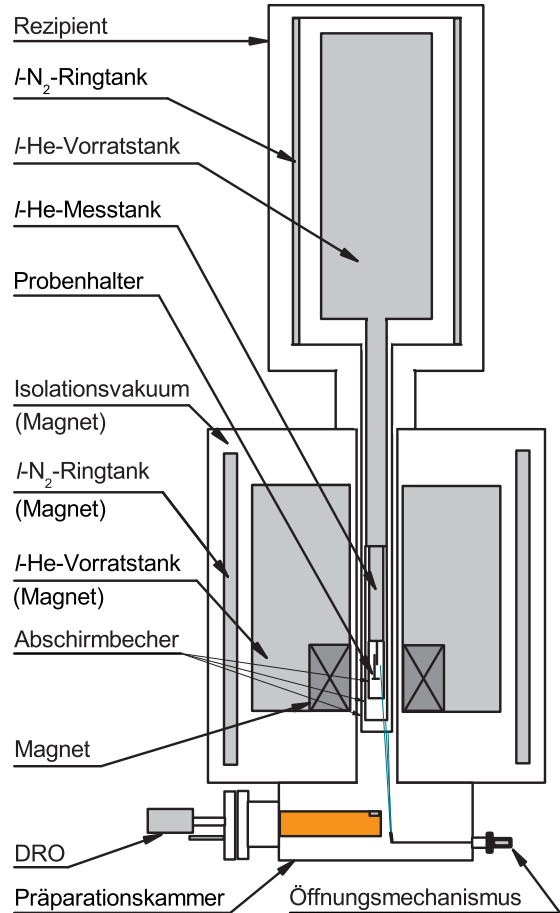
<sup>45</sup>Nach dem Aufdampfen zeigt sich eine Verringerung des Drucks. Dies hängt mglw. mit der Fähigkeit von Ce zusammen, Restgase an bedampften Flächen (z.B. an Blenden) gettern zu können [Ste98]. Es muss daher auch der Einbau von Restgasbestandteilen in die Schichten in Betracht gezogen werden.

<sup>46</sup>TBL Kelpin (jetzt MaTeCK) z-cut (0001),  $14 \times 16 \times 0,5$  mm<sup>3</sup>, beidseitig poliert

HALL-Spannung dienen. Durch eine Maske, die sich ca. 0,5 mm über dem Substrat befand, wurde die Geometrie der Proben festgelegt. Die leitende Verbindung zwischen Probenschicht und Au-Kontakten bestand aus dem Probenmaterial selbst. Die Kontaktierung der Kontaktflächen erfolgte mit Pt-Drähten,<sup>47</sup> die mit Silberleitlack<sup>48</sup> fixiert wurden.

Da für die Messung des HE die sog. Gleichfeld-Wechselstrommethode zur Anwendung kam (s.u.), musste der Probenstrom moduliert werden. Dadurch war auch die Probenspannung entsprechend moduliert. Die Messung der Probenspannung geschah mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers (SR830).<sup>49</sup> Dieser erzeugte mit Hilfe seines internen Oszillators eine Wechselspannung mit einer Frequenz von 80 Hz. Diese Wechselspannung diente als Referenz für einen zweiten Lock-In-Verstärker (SR850),<sup>50</sup> der für die Messung der HALL-Spannung genutzt wurde. Dieser wiederum erzeugte eine Referenzspannung 0,1 V (Effektivwert), die von einem Operationsverstärker ( $U$ - $I$ -Wandler,  $1 \frac{\text{mA}}{\text{V}}$ ) in den Messstrom von  $100 \mu\text{A}$  (Effektivwert) umgewandelt wurde. Dieser Strom wurde mit Hilfe eines Digitalmultimeters<sup>51</sup> gemessen, die Probenspannung mit Hilfe des Lock-In-Verstärkers SR830. Aus beiden Werten wurde der Probenwiderstand berechnet und aufgezeichnet. Für die  $T$ -abhängige Messung konnte der Probenhalter resistiv geheizt werden. Der Heizstrom wurde von einem Temperaturregler<sup>52</sup> zur Verfügung gestellt. Die verwendeten Heizraten lagen im Bereich  $0,75 \dots 1,5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ .

Für die **ex-situ-Widerstandsmessungen bei  $T > 320 \text{ K}$**  wurde eine andere Anlage genutzt. Die hierfür verwendeten Substrate<sup>53</sup> wurden gleichzeitig mit dem in-situ-Substrat bedampft. Vor der Messung mussten diese mit Ethanol von einer Photolackmaske befreit werden, die die Geometrie der Schicht festlegt (*lift-off-Technik*). Das Substrat mit der nun strukturierten Schicht wurde auf einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platte fixiert und mit Pt-Drähten und Silberleitlack kontaktiert. Die Rückseiten dieser und einer weiteren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platte



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung der verwendeten Anlage für die in-situ-Messung des elektrischen Widerstandes und des HE bei  $T \leq 320 \text{ K}$ . Der Probenhalter (Abb. 3.1) ist von drei vergoldeten Cu-Abschirmbechern umgeben, die zur Bedampfung der Substrate von außen über Ta-Drahtzüge geöffnet werden können. Der äußere dieser Becher ist mit einem Ringtank thermisch gekoppelt, der mittlere mit dem Vorratstank und der innere mit dem Messtank. Vorrats- und Messtank bilden den eigentlichen Kryostaten. Bei der Schichtherstellung ist der Ringtank mit  $l\text{-N}_2$  und der Vorrats- bzw. der Messtank mit  $l\text{-He}$  befüllt.

der Schicht festlegt (*lift-off-Technik*). Das Substrat mit der nun strukturierten Schicht wurde auf einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platte fixiert und mit Pt-Drähten und Silberleitlack kontaktiert. Die Rückseiten dieser und einer weiteren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platte

<sup>47</sup>Chempur 901016, 99,9%,  $\varnothing = 0,1 \text{ mm}$

<sup>48</sup>Demetron LS200

<sup>49</sup>Stanford Research Systems SR830

<sup>50</sup>Stanford Research Systems SR850

<sup>51</sup>Hewlett-Packard (jetzt Agilent) 34401A

<sup>52</sup>LakeShore 332

<sup>53</sup>TU-Chemnitz (Zentrum für Mikrotechnologien) Si mit darauf befindlichen Schichten von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiN}$

oberhalb der Probe sind mit W besputtert und können per Stromfluss durch die W-Schicht resistiv geheizt werden. Die verwendeten Heizraten lagen im Bereich  $1 \dots 1,5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ . Details zur Anlage sind der Literatur zu entnehmen [Knö97].

Für die **in-situ-Messung des HALL-Effekts** wird ausgenutzt, dass durch den frequenzmodulierten Messtrom durch die Probe (Referenzsignal) auch die HALL-Spannung  $U_H$  (Messsignal) mit der selben Frequenz moduliert ist. Beide Signale werden vom Lock-In-Verstärker SR850 multipliziert. Damit ist das Gerät in der Lage sehr rauscharm nur auf dieser Frequenz zu messen.<sup>54</sup> Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um einen sog. 2-Phasen-Lock-In-Verstärker, bei dem das Messsignal zusätzlich mit einem zum Referenzsignal um  $\frac{\pi}{2}$  phasenverschobenen Signal multipliziert wird. Dadurch war es möglich, sowohl den Betrag als auch die Phasenlage des HALL-Signals zu messen, was für die Bestimmung des Vorzeichens des HALL-Koeffizienten wichtig ist. Für die Messung des HE wurden mit Hilfe des Temperaturkontrollers bestimmte Temperaturen angefahren und stabilisiert (PID-Regelung). Dort wurde dann die HALL-Spannung in Abhängigkeit vom  $B$ -Feld zwischen  $-7\text{ T}$  und  $+7\text{ T}$  gemessen. Aus Division der HALL-Spannung  $U_H$  durch den Probenstrom  $I$  ergibt sich der HALL-Widerstand  $R^H$ , der aufgezeichnet wurde.

Zur Berechnung des *spezifischen* Widerstandes  $\rho$  und des *spezifischen* HALL-Widerstandes  $\rho_H$  fand nach dem Ausbau des Substrates aus dem Kryostaten eine **ex-situ-Messung der Schichtdicke** mit Hilfe des interferometrischen TOLANSKY-Verfahrens statt [Tol48]. Dazu mussten die oben beschriebenen Quarz-Substrate, zusammen mit der Legierungsschicht, zusätzlich ex-situ mit einer Ag-Schicht überdampft werden.

Die **Untersuchung der statischen Struktur** der hergestellten Schichten war während der vorliegenden Arbeit nur ex-situ möglich, d.h. die Proben konnten nur bei Raumtemperatur nach dem Anlassen auf  $320\text{ K}$  untersucht werden. Dazu wurden an der Aufdampfmaske entsprechende Substrate angebracht. Es handelt sich dabei zum einen um Cu-Netzchen,<sup>55</sup> die mit einer C-Haut überdeckt waren<sup>56</sup> und zum anderen um ein Stück NaCl. Von letzterem konnte nach dem Aufdampfen die Schicht mittels  $\text{H}_2\text{O}$  (bidestilliert) abgelöst und auf ein weiteres Cu-Netzchen<sup>57</sup> aufgebracht werden, wodurch der Unterschied zwischen freitragenden und nicht-freitragenden Schichten untersucht werden konnte. Die Messungen erfolgten in einem kommerziellen Transmissions-Elektronenmikroskop<sup>58</sup> (TEM) (Primärstrahlenergie  $200\text{ keV}$ ). Das zur Verbesserung des Signal/Untergrund-Verhältnisses durch ein magnetisches Prisma energiegefilterte Beugungsbild wurde mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Aus den Strukturuntersuchungen wurde auch die **mittlere Teilchenzahldichte**<sup>59</sup> abgeleitet.<sup>60</sup>

Mit Hilfe des TEM war es weiterhin möglich **Elektronenenergieverlustspektren** aufzunehmen (EELS). Dabei wird mit Hilfe der Energiefilterung ein Spektrum der Energieabgabe der Elektronen aus dem Primärstrahl an die Probe aufgenommen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit interessierte dabei hauptsächlich der durch Anregung von Volumenplasmonen verursachte Energieverlust.

---

<sup>54</sup>Letztendlich führt das Gerät eine FOURIER-Transformation durch und gibt die FOURIER-Komponente bei der gewählten Frequenz aus.

<sup>55</sup>agar scientific G220C, square 200 mesh, Cu,  $\varnothing = 3,05\text{ mm}$

<sup>56</sup>C verursacht kaum zusätzliche Streuintensität im relevanten Messbereich.

<sup>57</sup>Plano S160

<sup>58</sup>Philips CM20FEG mit Gatan 678 Imaging Filter

<sup>59</sup>Die theoretischen Werte  $\bar{n}_0^{\text{th}}$ , die in der vorliegenden Arbeit genutzt werden, ergeben sich aus den gemessenen Teilchenzahldichten der Einzelelemente in der  $l$ -Phase unter der Annahme, dass sich deren Atomvolumina durch Legieren nicht ändern.

<sup>60</sup>Informationen zur weiteren Auswertung der Beugungsspektren befinden sich in Anh. A.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zu  $\text{Al}_{100-x}\text{Ce}_x$  zusammen mit Literaturergebnissen zu anderen Al-TM-Systemen dargestellt und diskutiert. Der statischen Struktur, folgt der elektrische Widerstand, der HALL-Effekt und schließlich die Plasmaresonanz. Zuvor sollen jedoch nochmals die Grundlagen des Hybridisierungsmodells<sup>61</sup> (HM) im Vordergrund stehen.

In Darstellungen, die eine Abhängigkeit von der TM-Konzentration  $x_{\text{TM}}$  zeigen, sind senkrechte gestrichelte Linien bei  $x_{\text{TM}} = 20$  bzw.  $x_{\text{TM}} = 60$  eingetragen. Erstere gibt die ungefähre Minimalkonzentration eines zu Al legierten Elements an, um eine homogene amorphe Phase zu erhalten, letztere entspricht der Zusammensetzung mit  $\bar{Z} = 1,8 \frac{e}{a}$  unter Annahme von  $Z_{\text{Al}} = 3 \frac{e}{a}$  bzw.  $Z_{\text{TM}} = 1 \frac{e}{a}$  und grenzt den zu erwartenden Bereich amorph präparierbarer Legierungen zu hohen  $x_{\text{TM}}$  ab [Häu83a, Bar03]. Für  $\text{Al}_{100-x}\text{Ce}_x$  ist eine zusätzliche senkrechte Linie bei  $x = 25$  eingezeichnet, deren Bedeutung im Laufe der Diskussion geklärt wird.

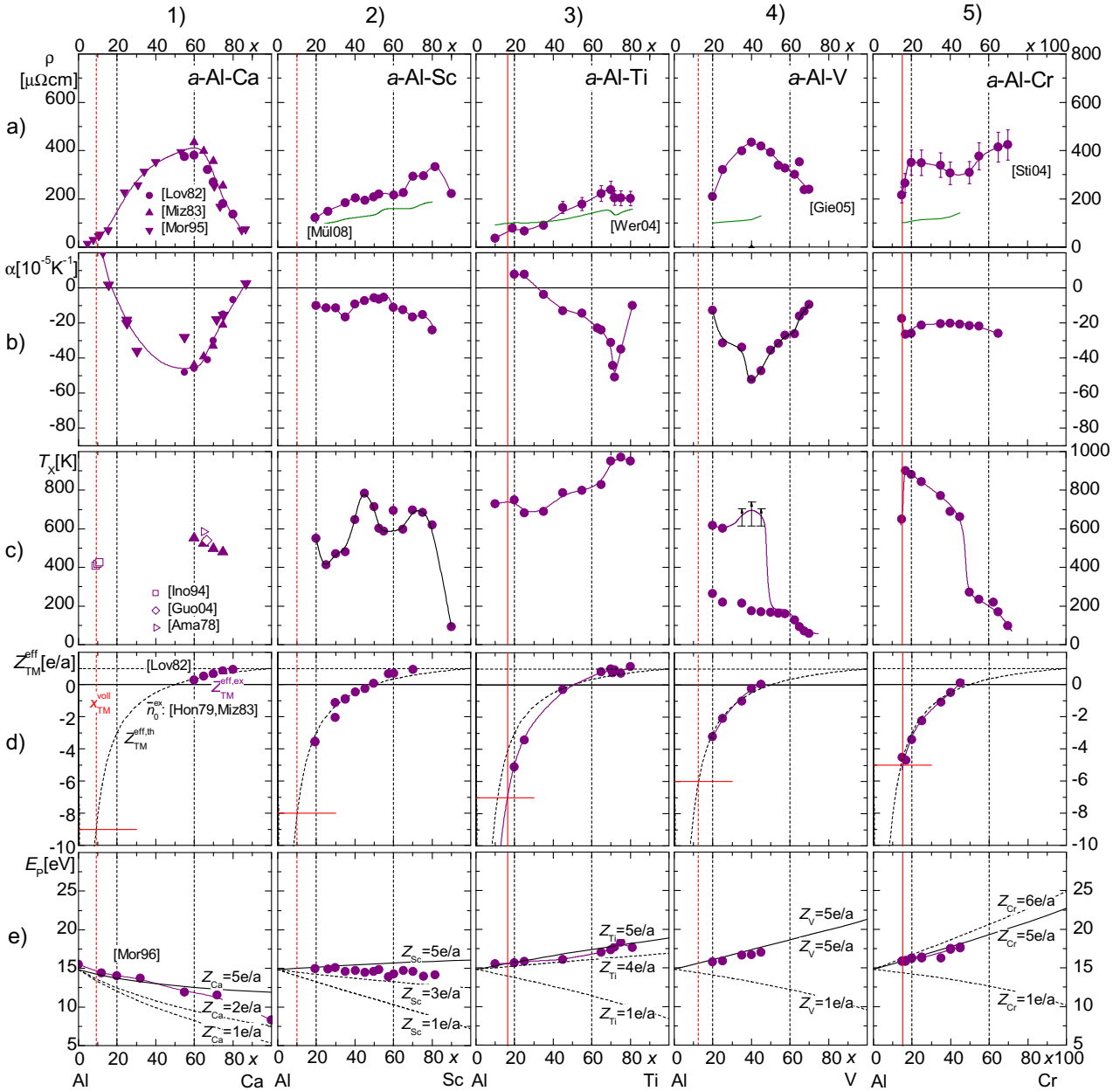
### 4.1 Hybridisierungseffekte in $a$ -Al-TM-Systemen

Die Radien der von den Al-3s-, Al-3p- und TM-4s-Elektronen gebildeten FERMI-Kugeln ( $2k_{\text{F}}^{3|1,\text{th/ex}}$ ) in den  $a$ -Al-3d-LTM-Systemen sind ohne weitere Annahmen zu groß um die gemessenen  $K_{\text{pe}}$  im Sinne des Resonanzmodells erklären zu können (Abb. 4.3). Wie in Kap. 2.4 dargelegt, tritt aber über breite Konzentrationsbereiche Resonanzoptimierung durch eine Anpassung der mittleren Valenz  $\bar{Z}$  auf. Diese Anpassung kann als Auswirkung von Hybridisierungseffekten zwischen Al-3p- und TM-3d-Zuständen interpretiert werden, die sich anschaulich als „Füllung von TM-3d-Zuständen“ beschreiben lässt. Dies führt zu einem Schrumpfen der o.g. FERMI-Kugeln gerade so, dass Resonanz erreicht wird [Lan00, Bar03, Häu05]. Aus der Annahme  $2k_{\text{F}} \equiv K_{\text{pe}}$  und  $\bar{n}_0^{\text{ex}}$  kann mittels Gl. (2.4) zunächst auf  $\bar{Z}^{\text{ex}}$  und mit Gl. (2.12) unter der Annahme  $Z_{\text{Al}} = 3 \frac{e}{a} = \text{const.}$  auf die effektive TM-Valenz  $Z_{\text{TM}}^{\text{eff,ex}}$  geschlossen werden, die für die Erfüllung der angenommenen Resonanzbedingung nötig ist (Abb. 4.1d und Abb. 4.2d).

Diese  $Z_{\text{TM}}^{\text{eff,ex}}$  stimmen gut mit der theoretischen Annahme überein, die davon ausgeht, dass genau *ein* Elektron jedes Al-Atoms (das Al-3p-Elektron) an der Hybridisierung beteiligt ist, d.h. gedanklich in einen TM-3d-Zustand übergeht. Letzteres kommt in  $Z_{\text{TM}}^{\text{eff,th}}$  nach Gl. (2.13) zum Ausdruck (Abb. 4.1d, Abb. 4.2d, gestrichelt). Das Al-3p-Elektron kann als nicht mehr der o.g. FERMI-Kugel zugehörig angesehen werden [Lan00, Bar03, Häu05]. Bei den TM-abhängigen Konzentrationen  $x_{\text{TM}}^{\text{voll}}$  sind die d-Zustände vollständig „gefüllt“ und stehen leeren Al-3p-Zuständen gegenüber – die TM-3d-Zustände liegen unterhalb, die Al-3p-Zustände oberhalb  $E_{\text{F}}$  [Häu05]. Die  $x_{\text{TM}}^{\text{voll}}$  stehen in einigen Systemen, besonders deutlich in  $a$ -Al-Fe, anscheinend mit dem Auftreten hoher  $\rho$ ,  $|\alpha|$  und  $T_{\text{X}}$  im TM-*armen* Konzentrationsbereich in Verbindung (Abb. 4.1, Abb. 4.2, senkrechte rote Linien).

Wie ebenfalls bereits in Kap. 2.4 erwähnt, sind die Hybridisierungseffekte aber nicht mit einem tatsächlichen „Füllen von TM-3d-Zuständen“ gleichzusetzen. Theoretische Arbeiten verschiedener Autoren zeigen, dass sich die sp-d-Hybridisierung in  $c$ -Al-TM-Systemen darin äußert, dass sich die Zustandsdichte der itineranten sp-Zustände unterhalb der FERMI-Kante auf Kosten von sp-Zuständen oberhalb der FERMI-Kante erhöht [Sch02, Tra05]. Diese Betrachtung wird als Ersatz für die „Füllung von d-Zuständen“ angesehen [Tra05]. Das Bild einer geschrumpften FERMI-Kugel sollte sich im Weiteren daher auf diese Anschauung beziehen.

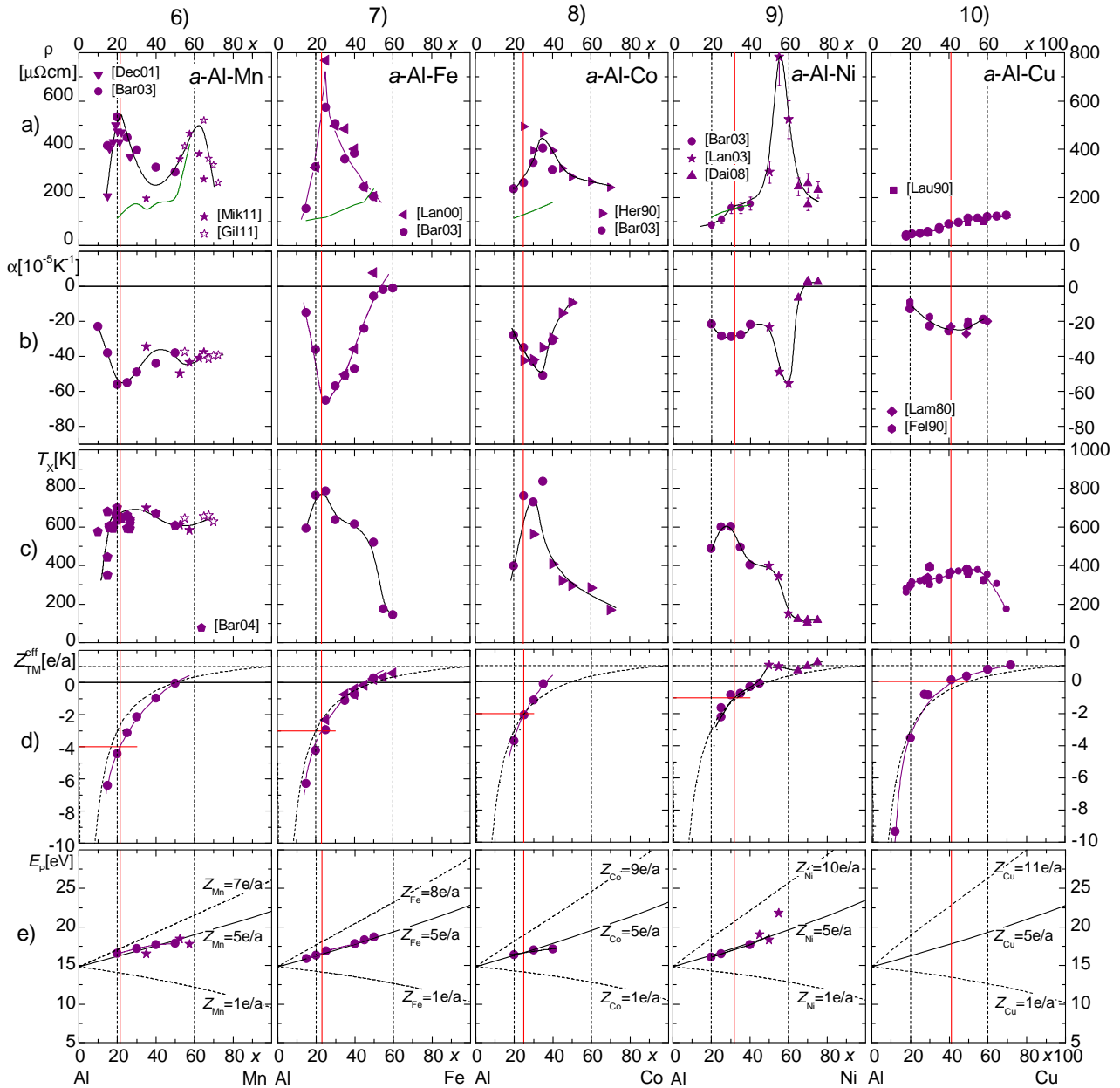
<sup>61</sup>Mit *Hybridisierungsmodell* (HM) ist im Weiteren stets die in ihren Grundzügen auf [Lan00, Bar03, Sti04] zurückgehende Interpretation der Hybridisierungseffekte in  $a$ -Al-3d-TM-Systemen (Kap. 2.4) gemeint.



**Abbildung 4.1:** a) Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho$ , b) Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes  $\alpha$ , c) Kristallisationstemperatur  $T_X$ , d) effektive TM-Valenz  $Z_{TM}^{\text{eff,ex}}$  (und  $Z_{TM}^{\text{eff,th}}$  nach Gl. (2.13), gestrichelt) und e) Plasmaresonanzenergie  $E_P$  (und Modellkurven nach Gl. (2.33) für  $Z_{Al} = 3\frac{e}{a}$  und verschiedene  $Z_{TM}$ ). Die kurzen *waagerechten roten* Linien in (d) geben die Valenz bei rechnerischer vollständiger „Füllung“ aller TM-d-Zustände an [Bar03]. Der Schnittpunkt dieser Linien mit  $Z_{TM}^{\text{eff,ex}}$  ergibt  $x_{TM}^{\text{voll}}$ , was für alle Darstellungen eines jeweiligen System als durchgezogene *senkrechte rote* Linie markiert ist (bzw. gestrichelt, wenn nur  $Z_{TM}^{\text{eff,th}}$  zur Verfügung steht).

Die *a*-Al-3d-TM-Systeme mit ETM zeigen zwar in der statischen Struktur (große Abweichungen der  $K_{pe}$  von  $2k_F^{3|1,th}$ ,  $K_{pe}$  nur wenig von  $x_{TM}$  abhängig, Abb. 4.3) und damit in  $Z_{TM}^{\text{eff,ex}}$  (Abb. 4.1d) große Ähnlichkeit zu den Systemen mit LTM, jedoch ein ganz anderes Verhalten in den elektronischen Transporteigenschaften. Insbesondere treten bei kleinen  $x_{TM}$  *keine* Besonderheiten auf.<sup>62</sup> Maxima von  $\rho$  und  $|\alpha|$  treten nun im TM-*reichen* Konzentrationsbereich auf

<sup>62</sup>Zwar liegen die  $x_{TM}^{\text{voll}}$  knapp unterhalb von  $x_{TM} = 20$ , jedoch sollten sich Extrema bereits einige at.% von  $x_{TM}^{\text{voll}}$  entfernt bemerkbar machen.



**Abbildung 4.2:** Fortsetzung der Darstellung aus Abb. 4.1 für  $\alpha$ -Al-(Mn,Fe,Co,Ni,Cu).

(Abb. 4.1a,b), in dem bereits kristalline Anteile erwartet werden ( $x_{\text{TM}} > 60$ ). Die Kristallisationstemperaturen sind jedoch meist im gesamten Konzentrationsbereich hoch ( $T_{\text{X}} > 600$  K) (Abb. 4.1c) und scheinen keinem eindeutigen Schema zu folgen. Ein erster Erklärungsansatz für das von den LTM-Systemen abweichende Verhalten bezog sich auf die Differenz der EN zwischen Al und TM [Mül07]. Diese, ursprünglich als entscheidend für Hybridisierungseffekte angesehen [Lan00], besitzt bei den ETM-Systemen meist umgekehrtes Vorzeichen im Vergleich zu den LTM-Systemen. Wenn aber keine wirkliche „Füllung von d-Zuständen“, d.h. keine tatsächlichen Elektronentransfers auftreten, fällt die Differenz der EN zwischen TM und Al als maßgebendes Unterscheidungskriterium aus.<sup>63</sup> Für das ähnliche strukturelle, aber unterschiedliche elektronische Verhalten der ETM- und LTM-Systeme muss daher ein anderer Grund gefunden werden.

<sup>63</sup>Zudem werden EN-Differenzen von bis zu 0,5 in Legierungen als nicht bedeutsam angesehen [Ban86].



## Bemerkungen und Probleme

Dass  $K_{\text{pe}}$  unterhalb von  $2k_{\text{F}}^{\text{th}}$  liegt, tritt bei vielen binären amorphen Legierungssystemen auf [Häu92]. Wird nun auch bei diesen probeweise  $2k_{\text{F}} \equiv K_{\text{pe}}$  gesetzt und die Valenz eines Legierungspartners festgehalten, ergibt sich eine konzentrationsabhängige effektive Valenz des anderen. Dieses Ergebnis ist zunächst trivial. Es lässt sich aber zeigen, dass die so erhaltenen effektiven Valenzen einen zu den  $Z_{\text{TM}}^{\text{eff,ex}}$  im HM analogen Verlauf aufweisen, auch wenn die Abweichung der  $K_{\text{pe}}$  von  $2k_{\text{F}}^{\text{th}}$  nur gering ist. Übertragen auf die  $a$ -Al-TM-Systeme bedeutet dies aber, dass aus der Abweichung der  $K_{\text{pe}}$  von  $2k_{\text{F}}^{3|1,\text{exp}}$  und damit aus den  $Z_{\text{TM}}^{\text{eff,ex}}$  nicht zwangsläufig die Annahme des HM folgt, dass nur das Al-3p-Elektron an der Hybridisierung beteiligt ist. Damit ist aber auch die besondere Stellung der  $x_{\text{TM}}^{\text{voll}}$  fraglich.<sup>64</sup> Tatsächlich weisen von allen untersuchten Systemen nur  $a$ -Al-(Mn,Fe,Cr) Extrema von  $\rho$ ,  $|\alpha|$  und  $T_{\text{X}}$  bei  $x_{\text{TM}}^{\text{voll}}$  auf (Abb. 4.1, Abb. 4.2). Diese Extrema treten aber gerade an der unteren Grenze des amorphen Bereichs bei  $x_{\text{TM}} \approx 20$  auf. Es muss daher in Betracht gezogen werden, dass die  $x_{\text{TM}}$  dieser Extrema eigentlich durch die besondere Stellung von  $x_{\text{TM}} = 20$  und nicht durch Besonderheiten bei  $x_{\text{TM}}^{\text{voll}}$  begründet sind.

## Modifikationen und Alternativen

Um alternative Ansätze für die Korrelation der strukturellen und elektronischen Eigenschaften zu finden, sollen im Folgenden die Strukturdaten aller  $a$ -Al-3d-TM-Systeme miteinander verglichen werden. Abbildung 4.3 zeigt neben  $K_{\text{pe}}$  Modellkurven für  $2k_{\text{F}}^{3|1,\text{th}}$ ,  $2k_{\text{F}}^{3|\text{hy},\text{th}}$  (HM) und  $2k_{\text{F}}^{1,5,\text{th}}$ .<sup>65</sup> Die Grundlage für letztgenannte Annahme ist eine empirisch gefundene Systematik, wonach alle flüssigen reinen Elemente über praktisch das gesamte Periodensystem hinweg, ein Strukturmaximum zeigen, welches mit  $2k_{\text{F}}^{1,5,\text{ex}}$  korreliert ist [Häu03]. Der Ursprung dieses, anscheinend als (energetisch) vorteilhaft anzusehenden, Phänomens ist im Detail noch ungeklärt. Für einige  $a$ -Al-TM-Systeme existieren experimentelle Hinweise dafür, dass deren Strukturen anscheinend ebenfalls mit  $2k_{\text{F}}^{1,5,\text{th}}$  korreliert sind [Gie06,Mül07]. Abbildung 4.3 zeigt aber, dass *keines* der drei Modelle, auch  $2k_{\text{F}}^{1,5,\text{th}}$  nicht, im Stande ist, die Strukturdaten aller Systeme einheitlich zu beschreiben.

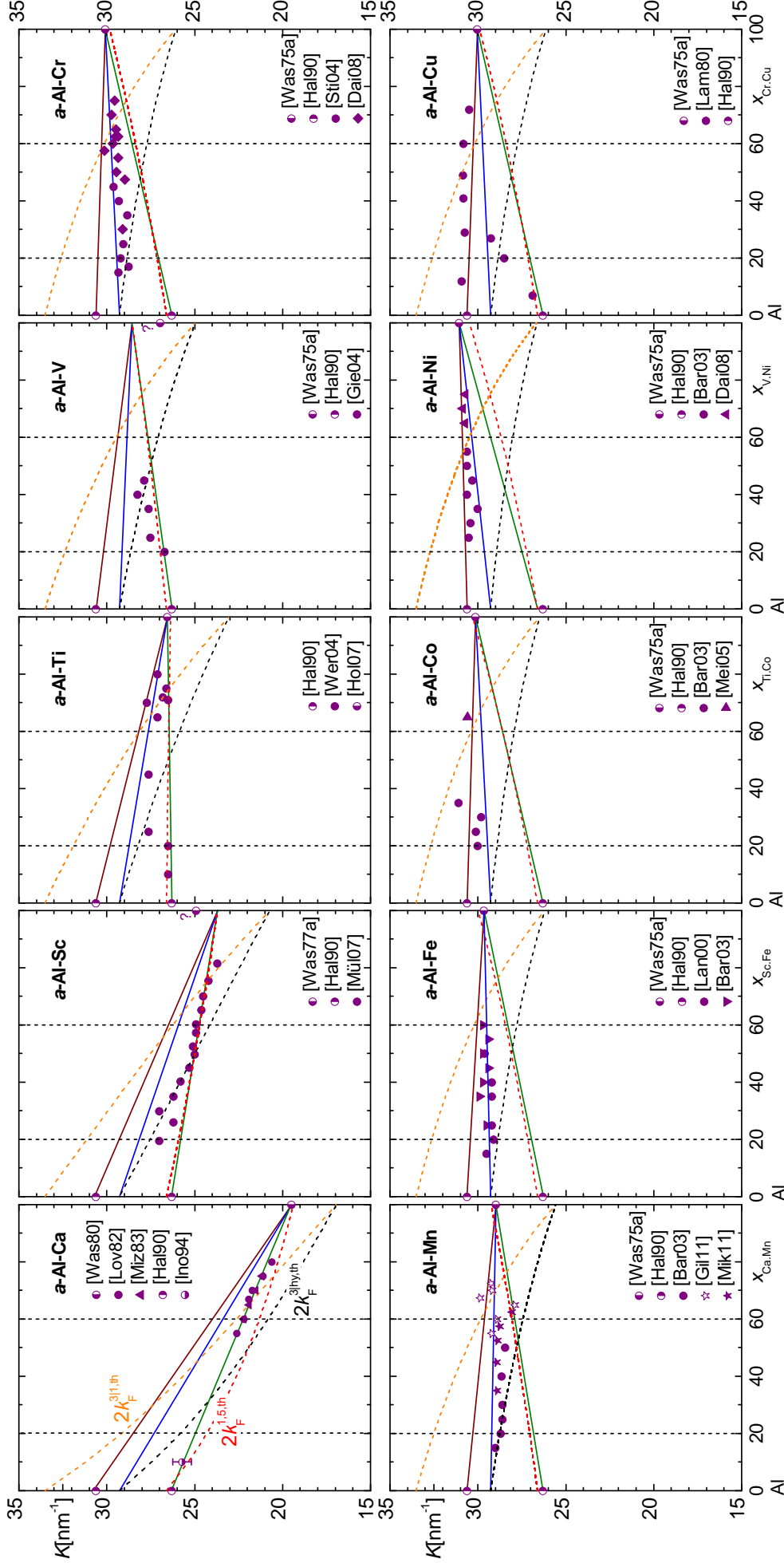
Für eine erste Alternative zum HM soll das Augenmerk auf die Strukturen der flüssigen Randkomponenten gerichtet werden. Aluminium weist neben dem dominanten, mit  $2k_{\text{F}}^{1,5,\text{ex}}$  korrelierten, Maximum bei  $K \approx 26,3 \text{ nm}^{-1}$  ein weiteres Maximum (Schulter) bei  $K \approx 30,6 \text{ nm}^{-1}$  auf (Abb. 4.5). Beide Positionen sind in Abb. 4.3 eingetragen. Ebenfalls eingetragen sind die Positionen der dominanten Strukturmaxima der reinen  $l$ -TM. Während für fast alle TM diese Maxima der Korrelation mit  $2k_{\text{F}}^{1,5,\text{ex}}$  folgen, treten bei Sc, Ti und V zunächst Abweichungen davon auf [Was75a, Was77a]. Neuere Messungen für Ti zeigen die Korrelation mit  $2k_{\text{F}}^{1,5,\text{ex}}$  auch für dieses Element [Hol07] (in Abb. 4.3 eingetragen). Im Weiteren soll davon ausgegangen werden, dass auch die Literaturdaten zu  $l$ -Sc und  $l$ -V aus [Was75a, Was77a] mit Fehlern behaftet sind, d.h. auch die Positionen der dominanten Maxima von  $l$ -Sc und  $l$ -V mit  $2k_{\text{F}}^{1,5,\text{ex}}$  korreliert angenommen werden können.<sup>66</sup> In Abb. 4.3 ist diese Annahme berücksichtigt.

<sup>64</sup>Weiterhin erklärt dies nun zwanglos die Beobachtung, dass  $Z_{\text{TM}}^{\text{eff,ex}}$  auch dann nahe  $Z_{\text{TM}}^{\text{eff,th}}$  liegt, wenn rechnerisch bereits alle d-Zustände „gefüllt“ sind (Abb. 4.1d). Dies gilt besonders für  $a$ -Al-Cu, wo, bezogen auf das freie Cu-Atom, *keine* unbesetzten d-Zustände vorhanden sind (Abb. 4.2d10).

<sup>65</sup>In der folgenden Diskussion wird auf die Einbeziehung der experimentellen Dichten  $\bar{n}_0^{\text{ex}}$  für die Legierungen verzichtet, da sie mit teils starken Schwankungen behaftet sind und von den verschiedenen Autoren kein standardisiertes Verfahren zu deren Bestimmung benutzt wurde. Für die flüssigen Elemente gilt  $\bar{n}_0^{\text{ex}} \equiv \bar{n}_0^{\text{th}}$ .

<sup>66</sup>Damit wird also die Lage der dominanten Strukturmaxima von  $l$ -Sc bei  $K \approx 23,7 \text{ nm}^{-1}$  und von  $l$ -V bei  $K \approx 28,6 \text{ nm}^{-1}$  vorausgesagt, was durch Strukturuntersuchungen bestätigt werden muss.





**Abbildung 4.3:** Positionen der dominanten Strukturmaxima von  $a$ -Al-(Ca,Sc,Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu) in Abhängigkeit von  $x_{\text{TM}}$  zum Vergleich mit  $2k_F$  berechnet nach verschiedenen Modellen: **orange**)  $2k_F^{31,th}$ , **schwarz**)  $2k_F^{1,5,th}$  und **rot**)  $2k_F^{2,ex}$ . Die Geraden verbinden die Positionen der dominanten Maxima der TM mit **grün**) dem ersten Strukturmaximum von Al, **braun**) dem zweiten Strukturmaximum von Al und **blau**)  $2k_F^{2,ex}$  von Al.

Zur weiteren Diskussion sind in Abb. 4.3 grüne und braune Geraden eingezeichnet, welche, zunächst ohne physikalische Begründung, die Positionen der Maxima von Al mit denen der dominanten Maxima der jeweiligen TM verbinden. Daraus lässt sich Folgendes erkennen:

- die grüne Gerade kann die Positionen der Maxima von  $a$ -Al-Ca über einen großen Konzentrationsbereich beschreiben
- während in  $a$ -Al-Sc für  $x_{\text{Sc}} < 50$  Abweichungen davon auftreten, zeigt sich für  $x_{\text{Sc}} > 50$  ebenfalls Übereinstimmung mit der grünen Geraden
- für  $a$ -Al-Ti ist die Datendichte gering und es zeigt sich eine starke Streuung der Werte, weshalb dieses System in der weiteren Diskussion nicht mitbetrachtet werden soll
- auch für  $a$ -Al-V tritt relativ große Streuung auf und es liegen nur für einen kleinen Konzentrationsbereich Werte vor, jedoch sind diese mit der grünen Geraden beschreibbar
- außer für  $a$ -Al-Ca ist die grüne Gerade fast identisch mit  $2k_{\text{F}}^{1,5,\text{th}}$ , d.h. die Systeme, die sich mit der grünen Geraden beschreiben lassen, lassen sich auch mit  $2k_{\text{F}}^{1,5,\text{th}}$  beschreiben (was die erwähnte Beobachtung aus [Gie06, Mül07] widerspiegelt)
- mit weiter steigender OZ wird die Übereinstimmung der grünen Geraden mit den Messwerten geringer und diese nähern sich der braunen Geraden an ( $a$ -Al-(Cr,Mn,Fe))
- $a$ -Al-Co soll analog  $a$ -Al-Ti von der Diskussion ausgeschlossen bleiben
- für  $a$ -Al-(Ni,Cu) kann die braune Gerade die Positionen der Maxima beschreiben

Es treten also hier in Legierungen Strukturen auf, die sich aus denen der flüssigen Randkomponenten zu ergeben scheinen. Dass dieser Effekts gerade in den  $a$ -Al-3d-TM-Systemen auftritt kann als Ergebnis deren Möglichkeit zur Variation des FERMI-Kugelradius aufgrund von Hybridisierungseffekten gesehen werden, welche nun genutzt wird, um Resonanz bezüglich bestimmter vorteilhafter Strukturen, d.h. die von den Randkomponenten vorgegebenen, zu ermöglichen. Dass die Randkomponenten der betrachteten Systeme ähnliche  $K$ -Werte ihrer Strukturmaxima aufweisen, macht diesen Effekt möglicherweise besonders einfach.<sup>67</sup> Eine zusätzlich Optimierung erfährt dieser Effekt womöglich auch dadurch, dass Al zwei Maxima zur Verfügung stellt. Vereinfacht gesagt, wählt die Strukturbildung in den betrachteten Systemen, das Maximum von Al aus, welches dem des jeweiligen TM am nächsten liegt.<sup>68</sup>

Da das beschriebene Szenario mit Resonanzen verknüpft ist, sollten sich auch Auswirkungen auf Transporteigenschaften ergeben. Für  $a$ -Al-V und  $a$ -Al-Sc lassen sich die Positionen der Strukturmaxima mit der grünen Geraden beschreiben, d.h. dass entsprechend dem oben gesagten Resonanz vorliegen sollte. Aber nur  $a$ -Al-V weist tatsächlich hohe Widerstände im entsprechenden Konzentrationsbereich auf (Abb. 4.2a). Gleichzeitig ist aber die thermische Stabilität ( $T_{\text{X}}$ ) beider Systeme hoch (Abb. 4.2c). Auf der anderen Seite sind die Systeme, bei denen die Positionen der Strukturmaxima tendenziell von der grünen Geraden abweichen, die Systeme, die ausgeprägte Transportanomalien aufweisen ( $a$ -Al-(Cr,Mn,Fe), Abb. 4.2a). Die Systeme  $a$ -Al-(Ni,Cu), bei denen die braune Gerade die Lage der Maxima gut beschreibt, zeigen vergleichsweise geringe Widerstände (Abb. 4.2a). Eine eindeutige Korrelation zwischen strukturellen und elektronischen Eigenschaften lässt sich also auch in diesem Modell nicht erkennen. Es kann darüber spekuliert werden, dass entsprechenden Pseudolücken zwar strukturbildend im Sinne energetischer Minimierung sind, jedoch nicht immer an der FERMI-Kante liegen und sich damit nicht auf den Transport auswirken.

---

<sup>67</sup>In dieser Hinsicht ist es bemerkenswert, dass dieser Ansatz gerade die Struktur von  $a$ -Al-Ca besonders gut zu beschreiben vermag, obwohl die Strukturmaxima von  $l$ -Al und  $l$ -Ca relativ weit auseinander liegen.

<sup>68</sup>Dass die Positionen der Strukturmaxima von  $a$ -Al-(Cr,Mn,Fe) unterhalb der braunen Geraden liegen, lässt sich möglicherweise mit der Differenz der Atomradien zwischen Al und (Cr,Mn,Fe) verstehen (Tab. 2.1). Diese ist für  $a$ -Al-(Co,Ni,Cu) geringer.

Theoretische Arbeiten haben gezeigt, dass in *c*-Al-TM-Systemen die Transporteigenschaften, neben den Eigenschaften der elektronischen Zustandsdichte, wesentlich von den Auswirkungen der Hybridisierungseffekte im Ortsraum abhängen [Sch02, Miz04, Sch06]. Diese äußern sich in einem kovalenten Bindungsnetzwerk [Sch06]. Zudem zeigen diese Arbeiten, dass nur schwer systematische Aussagen z.B. zum spezifischen Widerstand in Abhängigkeit von  $x_{\text{TM}}$  möglich sind [Sch02, Sch06]. Dies könnte auch in den *a*-Al-TM das Fehlen einer systematischen Beziehung zwischen Struktur und Transport für die einzelnen Systeme erklären. Speziell für die Transportanomalien bei kleinen  $x_{\text{TM}}$  in *a*-Al-(Cr,Mn,Fe) kommen auch Vorläufer quasikristalliner Ordnung in Frage [Ban86, Bar03, Bar07], die zu hohen  $\rho$  und  $|\alpha|$  führen [Mad00, Bar03, Bar07].<sup>69</sup> Für die Systeme, die bei hohen  $x_{\text{TM}}$  hohe  $\rho$  und  $|\alpha|$  zeigen, d.h. vornehmlich *a*-Al-(Sc,Ti), aber auch *a*-Al-(Cr,Mn,Ni), muss auch die mit steigendem  $x_{\text{TM}}$  zunehmende Zahl von *d*-Zuständen an der FERMI-Kante in Betracht gezogen werden, die als starke Streuer wirken [Mot72].

In einer zweiten Alternative soll die mögliche Ursache für die vorteilhaften Positionen der Maxima der Randkomponenten Eingang in die Beschreibung finden. Dabei wird davon ausgegangen, dass diese Maxima, im Sinne des Resonanzmodells, mit entsprechenden Valenzen verknüpft sind [Häu03]. Treten mehrere Maxima auf, werden diese mit Elektronen verschiedener Drehimpulskanäle in Verbindung gebracht [Häu03]. Beispielsweise lassen sich die mit den bekannten Valenzen der Hauptgruppenelemente verknüpften Maxima der gemeinsamen Zahl ihrer s- und p-Elektronen zuordnen [Häu03]. Die Schulter in Al bei  $K \approx 30,6 \text{ nm}^{-1}$  kann so mit  $2k_{\text{F}}^{3,\text{ex}}$  in Verbindung gebracht werden.<sup>70</sup> Somit könnte auch ein Maximum entsprechend  $2\frac{c}{a}$ , d.h.  $2k_{\text{F}}^{2,\text{ex}}$  für Al erwartet werden, das auf dessen 3s-Elektronen zurückgeführt werden könnte. *Zumindest in reinem l-Al* wird dieses Maximum aber nicht gefunden.

Bei einer derartigen Kopplung von Elektronen verschiedener Drehimpulskanäle, die als Hybridisierung angesehen werden kann, zu einem gemeinsamen Elektronensystem, wie für die s- und p-Elektronen beschrieben, ist jedoch der Drehimpulserhaltungssatz zu beachten. Eine solche Kopplung sollte daher Unterstützung erfahren, wenn der Drehimpulsaustausch zwischen den involvierten elektronischen Subsystemen z.B. durch geeignete Strukturen im betrachteten Material, d.h. durch ACO unterstützt wird [Häu03, Sti04]. Derartige Winkelkorrelationen wiederum gehen meist mit hohen Widerständen einher, wie die Beispiele amorpher Halbleiter oder der erwähnten amorphen Legierungen mit Vorstufen quasikristalliner Ordnung zeigen [Mad00, Bar03, Bar07].

Beim Übergang zu Legierungen muss zusätzlich die Wechselwirkung der Elektronensysteme der Elemente untereinander betrachtet werden. Auch diese kann durch eine resonanzartige Wechselwirkung, jetzt allerdings zwischen verschiedenen elektronischen Subsystemen, interpretiert werden. Diese Wechselwirkung ist dann besonders gut möglich, wenn die „Abmessungen“ dieser Elektronensysteme, d.h. die entsprechenden Wellenzahlen bzw. -längen, im Sinne einer Resonanzbedingung vergleichbar sind. Unter Umständen kann dadurch eine Resonanz nicht nur zwischen den verschiedenen beteiligten Elektronensystemen sondern gleichzeitig auch mit der statischen Struktur der Legierung aufgebaut werden. Dies gilt vor allem dann, wenn letztere flexibel genug ist, um während des Strukturbildungsprozesses für die Kopplung der Elektronensysteme geeignete Winkelkorrelationen zu etablieren.

<sup>69</sup>Wie weiter unten nochmals ausgeführt, stehen quasikristalline Ordnung und Hybridisierungseffekte in Zusammenhang. Die hohen  $\rho$  bei kleinen  $x_{\text{TM}}$  wären dann indirekt auch durch Hybridisierungseffekte verursacht. Es soll daher an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen werden, dass sich die oben aufgeführten Kritikpunkte bzgl. des HM nicht gegen eine Auswirkung von Hybridisierungseffekten auf den Transport richten, sondern lediglich gegen eine Korrelation von  $x_{\text{TM}}^{\text{voll}}$  mit dem Auftreten von Transportanomalien.

<sup>70</sup>Warum das Maximum etwas unterhalb von  $2k_{\text{F}}^{3,\text{ex}}$  liegt (Abb. 4.3) ist nicht abschließend geklärt.

Speziell für die  $a$ -Al-TM-Systeme heißt dies, dass bei den Systemen, für die sich die Positionen der Maxima mit den grünen Geraden beschreiben lassen ( $a$ -Al-(Sc,V)), die beteiligten Elektronensysteme der Randkomponenten vom selben Typ ( $\bar{Z} = 1, 5\frac{e}{a}$ ) sind. Eine Kopplung wäre damit ohne das Auftreten von Winkelkorrelationen möglich. Die Transportanomalien in diesen Systemen sollten daher klein sein. Dies ist zwar für  $a$ -Al-Sc tatsächlich der Fall, jedoch treten in  $a$ -Al-V sehr hohe  $\rho$  und  $|\alpha|$  auf. Die Voraussagen dieses Modells zu  $a$ -Al-(Sc,V) sind damit gerade gegensätzlich zu denen der ersten vorgestellten Alternative.

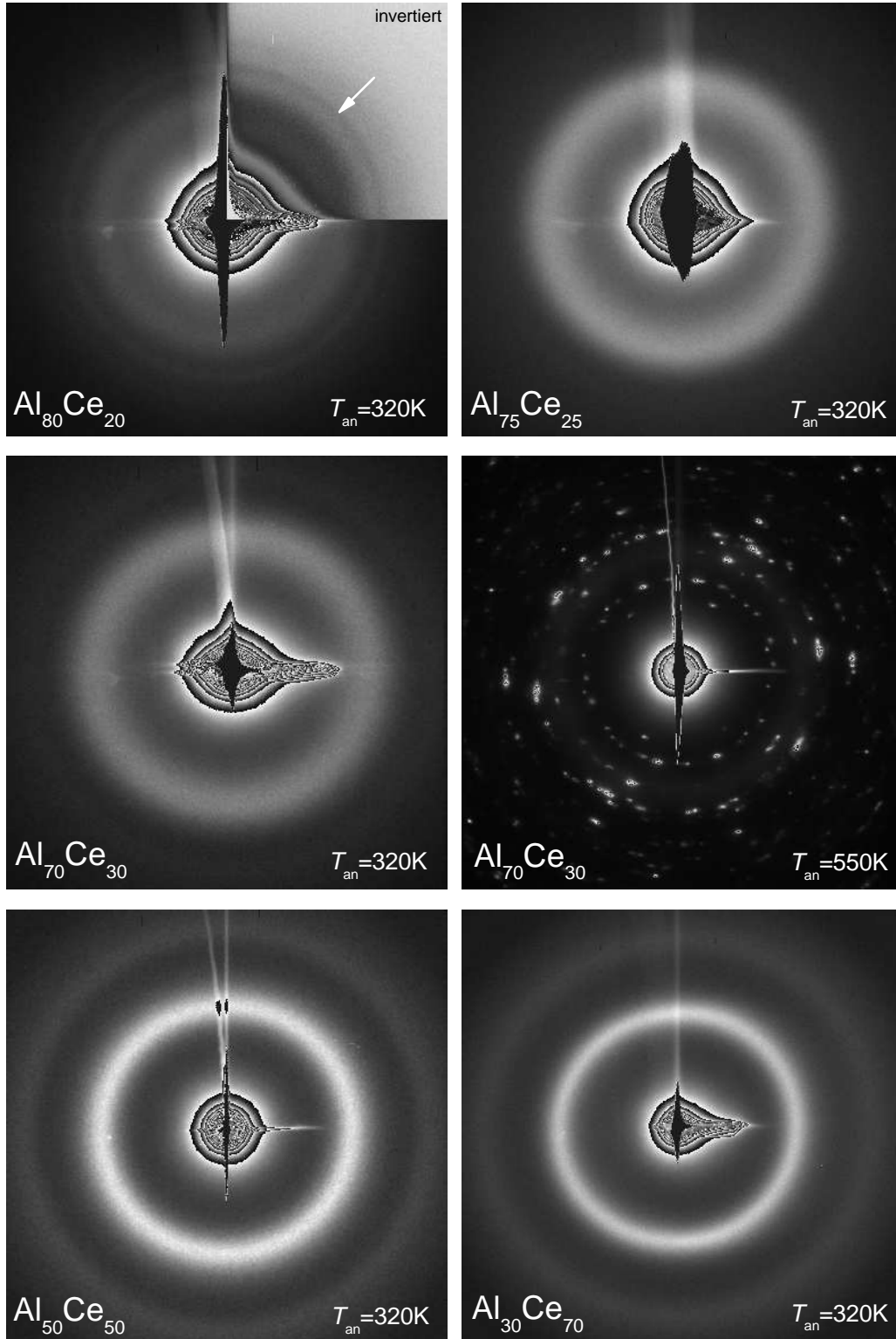
Eine weitere Gerade in Abb. 4.3 (blau) verbindet jeweils die Position des dominanten Strukturmaximums der TM, d.h. deren  $2k_F^{1,5,ex}$ , mit  $2k_F^{2,ex}$  von Al. Für  $a$ -Al-(Cr,Mn,Fe) kann diese Gerade die Lage der Strukturmaxima gut beschreiben. Dies sind aber gerade die Systeme, die bei kleinen  $x_{TM}$  Transportanomalien aufweisen (Abb. 4.1, Abb. 4.2). Das involvierte s-Elektronensystem von Al, dass in reinem Al selbst nicht zu einem Strukturmaximum führte, ist in der Legierung nun strukturbildend! Dies kann womöglich wieder als Effekt der Variation des Durchmessers der FERMI-Kugel aufgrund von Hybridisierungseffekten betrachtet werden. Dafür sind aber Winkelkorrelationen notwendig. Dies führt nicht nur zu den beobachteten Transportanomalien und zur erhöhten thermischen Stabilität, sondern kann gleichzeitig auch als Erklärung für die quasikristalline Ordnung, bzw. deren Vorstufen im selben Konzentrationsbereich dieser Systeme dienen.

Für  $a$ -Al-(Ni,Cu) treten keine Transportanomalien im TM-armen Bereich auf. Die Kopplung der Elektronensysteme entsprechend der braunen Geraden hat also nur geringen Einfluss auf Transport und Stabilität. Ohne detailliertere Kenntnis der wahren Natur der beteiligten Elektronensysteme sind aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine weitergehenden Aussagen möglich.

Es wurde argumentiert, dass bei genauerer Betrachtung die Aussagen des Hybridisierungsmodells für  $a$ -Al-TM-Systeme in seiner bisherigen Form nur bedingt gültig sind. Dies betrifft hauptsächlich den Zusammenhang der Transportextrema mit  $x_{TM}^{voll}$ . Für die Erklärung des Zusammenhangs von strukturellen und elektronischen Eigenschaften der  $a$ -Al-TM-Systeme werden zwei alternative Ansätze angeboten, die als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen dienen sollen. Im ersten dieser Modelle wird die Wirkung von Hybridisierungseffekten darin gesehen, dass diese die als energetisch vorteilhaft betrachteten Struktureigenschaften der (flüssigen) Randkomponenten auf die Legierungen übertragen können. Das zweite Modell stützt sich auf Auswirkungen der Kopplung zwischen verschiedenen elektronischen Subsystemen der Randkomponenten. Derartige Kopplungen stehen möglicherweise über winkelskorrelierte Ordnung mit dem Auftreten von Transportanomalien in Verbindung. Es zeigt sich aber, dass wie im HM auch, keine der vorgeschlagenen Alternativen ohne Weiteres eine einheitliche und widerspruchsfreie Beschreibung aller  $a$ -Al-3d-TM-Systeme ermöglicht. Direkte Messungen der elektronischen Zustandsdichte mittels Photoelektronenspektroskopie müssen zeigen, ob in den  $a$ -Al-TM-Systemen möglicherweise Pseudolücken weit unterhalb von  $E_F$  auftreten, die sich zwar auf die Stabilität auswirken, nicht aber auf den Transport. Es muss aber auch in Betracht gezogen werden, dass eine einheitliche Beschreibung der Verknüpfung zwischen strukturellen und elektronischen Eigenschaften allein aus der Betrachtung der Zustandsdichte nicht möglich ist. Besonders in einigen Systemen mit ETM führen die vorgestellten Ansätze dazu, dass die Strukturmaxima dieser Systeme mit  $2k_F^{1,5,th}$  verknüpft zu sein scheinen. Wie sich die Systeme  $a$ -Al-(Y,La,Ce) verhalten, sollen die folgenden Abschnitte zeigen, es kann jedoch, analog zu  $a$ -Al-Sc, ebenfalls eine Korrelation mit  $2k_F^{1,5,th}$  vermutet werden.

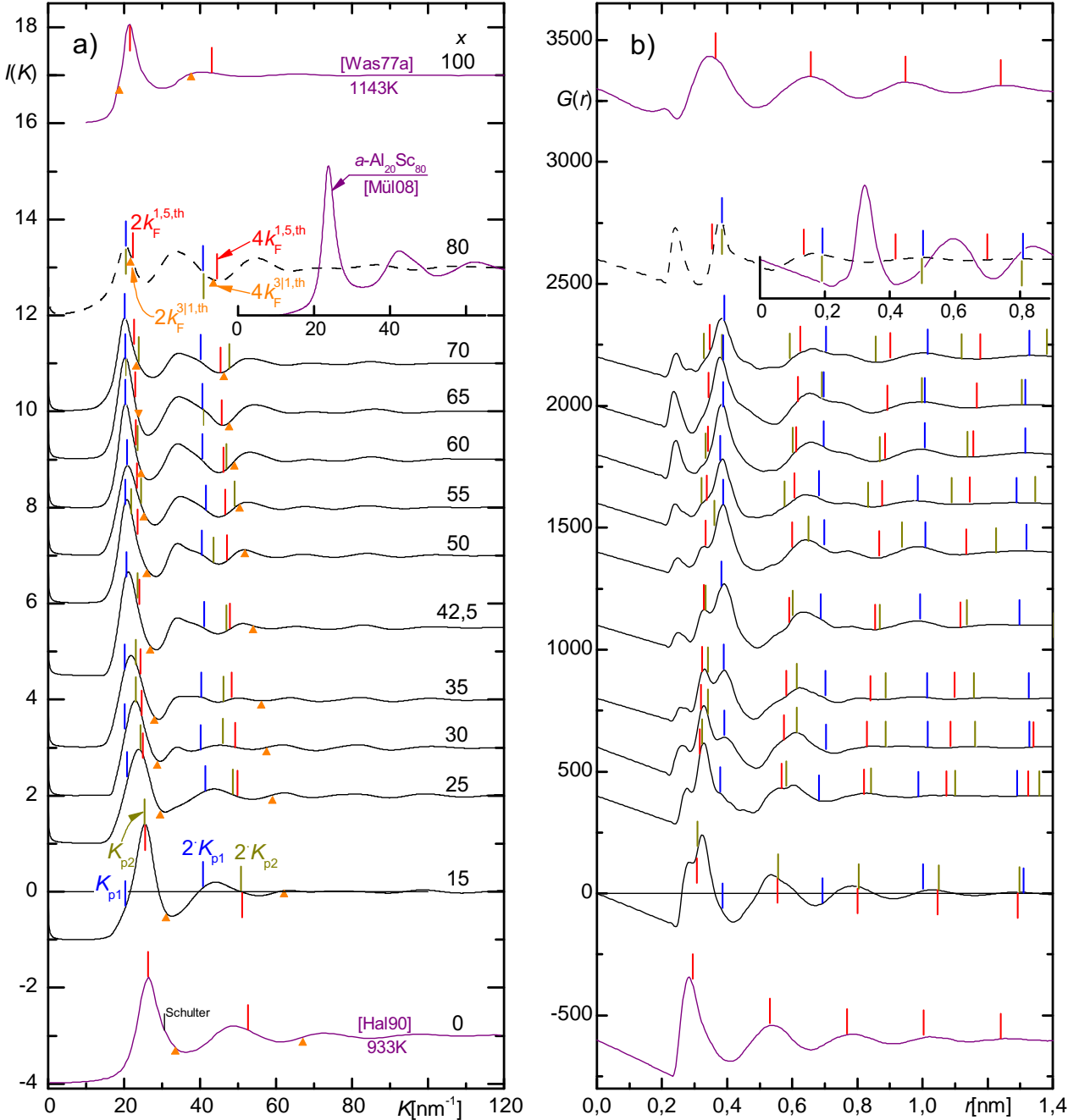
## 4.2 Statische Struktur von $\alpha$ -Al-Ce

Abbildung 4.4 zeigt exemplarisch einige Beugungsbilder, wie sie am TEM erhalten wurden. Amorphe Proben zeichnen sich durch das Fehlen scharfer Ringe und Beugungsreflexe aus. Demnach waren bis auf  $\alpha$ -Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub> alle Proben nach dem Tempern auf 320 K amorph. Die



**Abbildung 4.4:** Beugungsbilder einiger  $\alpha$ -Al-Ce-Legierungen (nicht maßstäblich). Der Pfeil für  $x = 20$  (Abb. teilweise invertiert) weist auf einen relativ scharfen Ring hin, der auf Polykristallinität dieser Probe schließen lässt. Für  $x = 30$  ist zusätzlich ein Beugungsbild für  $T_{\text{an}} > T_X$  gezeigt.

aus den Beugungsbildern erhaltenen Interferenzfunktionen  $I(K) = S(K) - 1$  und die daraus durch FOURIER-Transformation (Anh. A) ermittelten reduzierten Paarverteilungsfunktionen  $G(r)$  nach Anlassen auf  $T_{\text{an}} = 320$  K sind in Abb. 4.5, bzw. vergrößert in Abb. 4.8, dargestellt. In Abb. 4.6 sind die Positionen der Maxima bei kleinen  $K$  bzw.  $r$  (zu deren Bestimmung wurde  $g(r)$  genutzt) und die ermittelten Teilchenzahl-dichten  $\bar{n}_0^{\text{ex}}$  als Funktion von  $x$  aufgetragen.



**Abbildung 4.5:** a)  $I(K)$  und b)  $G(r)$  für  $a$ -Al-Ce. Die Kurven sind proportional zu  $x$  (jeweils angegeben) auf der Ordinate verschoben dargestellt. Außer für  $x = 80$  (gestrichelt) sind die Werte der freitragenden Proben dargestellt. Ebenfalls eingetragen sind Literaturdaten zu  $l$ -Al und  $l$ -Ce, die durch Röntgenbeugung erhalten wurden (deren  $G(r)$  wurden aus den  $g(r)$  der Literatur berechnet). Für  $x = 80$  sind jeweils Vergleichswerte für  $a\text{-Al}_{20}\text{Sc}_{80}$  gezeigt (auf der Abszisse verschoben). In (a) markieren die kurzen **blauen** bzw. **beigen** Striche die Positionen der Teilmaxima  $K_{p1}$  bzw.  $K_{p2}$ , die kurzen **roten** Striche  $2K_F^{1,5,\text{th}}$ , die **orange** Dreiecke  $2K_F^{3,1,\text{th}}$  bzw. die jeweiligen doppelten Werte. In (b) geben die kurzen Striche die korrelierten Positionen im  $r$ -Raum an (identischer Farbcode).

### Im $k$ -Raum

Es existiert augenscheinlich ein dominantes Maximum in  $S(K)$ , welches im Vergleich zu anderen  $\alpha$ -Al-TM-Systemen viel schwächer ausgeprägt ist (vgl.  $\alpha$ -Al<sub>20</sub>Sc<sub>80</sub> in Abb. 4.5a). Dieses Maximum verschiebt anscheinend mit steigendem  $x$  zunächst zu kleineren  $K$ , um ab  $x = 42,5$  bei etwa konstanten  $K$  zu bleiben (Abb. 4.5a). Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass dieses Maximum aus zwei Teilmaxima bei  $K_{p1}$  bzw.  $K_{p2}$  besteht und dass sich die augenscheinliche Verschiebung hauptsächlich als  $x$ -abhängige Verlagerung des Gewichts von  $K_{p2}$  nach  $K_{p1}$  erklären lässt (Abb. 4.6a).

Der Vergleich mit  $2k_F^{3|1,th}$  bzw.  $4k_F^{3|1,th}$  zeigt keinerlei Übereinstimmung mit gemessenen Maxima, weshalb diese Annahme im Folgenden keine weitere Beachtung finden soll. Aber auch für  $2k_F^{1,5,th}$  bzw.  $4k_F^{1,5,th}$  zeigt sich außer für  $x = 15$  und  $x = 25$  keine Übereinstimmung mit den gemessenen Maxima (für höhere  $x$  liegt lediglich  $K_{p2}$ , jedoch mit praktisch unbedeutendem Gewicht, in der Nähe von  $2k_F^{1,5,th}$  (Abb. 4.6a)). Dies widerspricht zunächst der Vermutung, dass die Struktur von  $\alpha$ -Al-Ce, analog zu  $\alpha$ -Al-(Sc,Y,La), mit  $2k_F^{1,5,th}$  korreliert ist (Kap. 4.1 bzw. 4.3). Zwar lässt sich mit  $2k_F^{1,5,ex}$  die Lage des jeweils dominanten Teilmaximums für  $x \lesssim 42,5$  etwas besser, für höhere  $x$  aber auch damit nicht gut beschreiben (Abb. 4.6a).

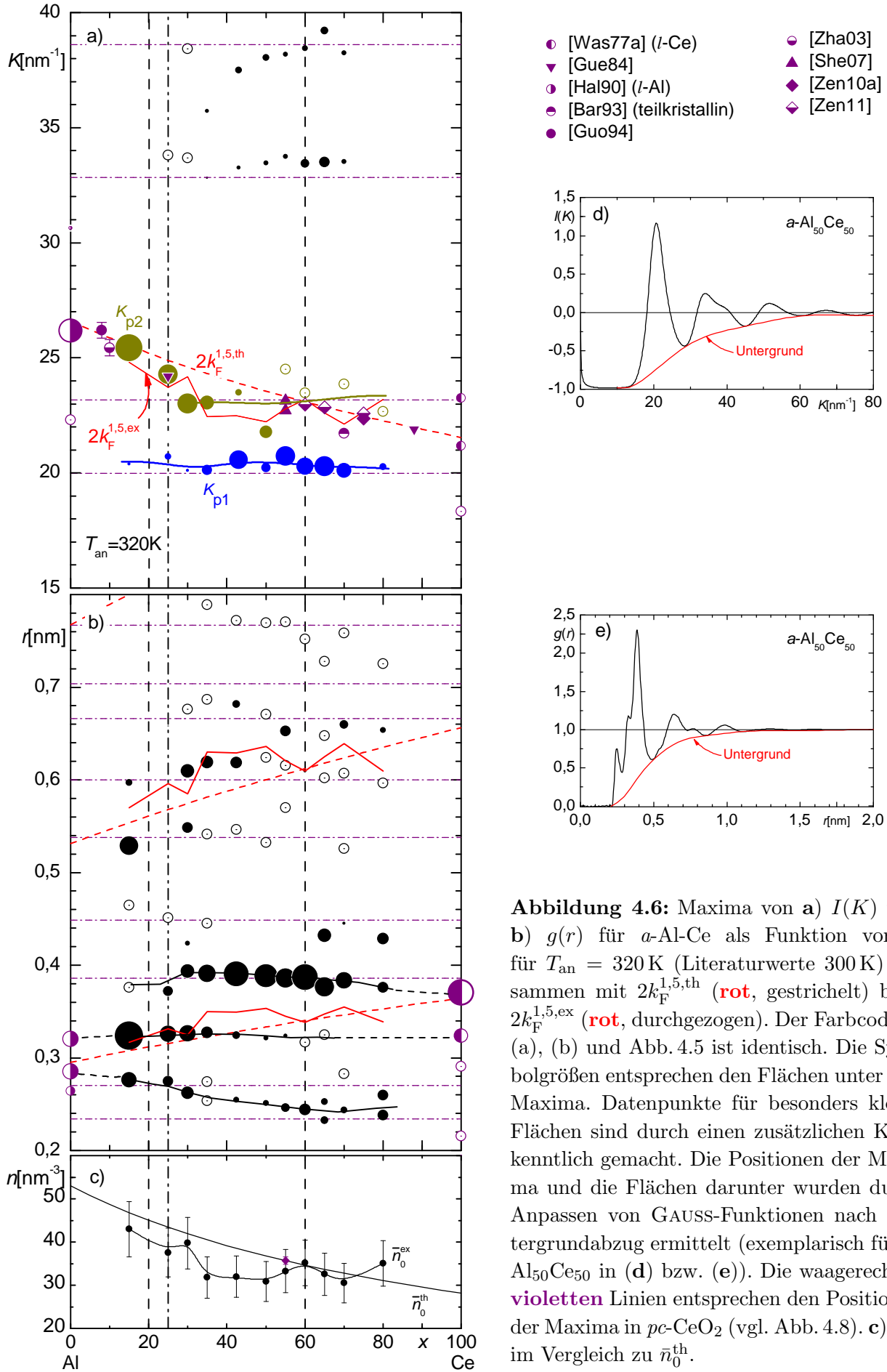
Im Gegensatz dazu zeigen Literaturdaten verschiedener Autoren zu  $\alpha$ -Al-Ce für den  $k$ -Raum sehr wohl Übereinstimmung mit  $2k_F^{1,5,th}$  über praktisch den gesamten Konzentrationsbereich (Abb. 4.6a). Ein möglicher Grund für diese Diskrepanz soll weiter unten besprochen werden. Dabei wird sich zeigen, dass derselbe Grund mglw. auch  $\bar{n}_0^{ex}$  beeinflusst hat. Bei der Nutzung von  $\bar{n}_0^{ex}$  zur Berechnung von  $2k_F^{1,5,ex}$  ist daher Vorsicht geboten.

### Im $r$ -Raum

Im Vergleich zu den  $\alpha$ -Al-3d-TM-Systemen zeigt sich, dass die  $G(r)$  der vorliegenden Arbeit im Bereich kleiner  $r$  ( $\approx 0,2 \dots 0,5$  nm) wesentlich strukturierter, die einzelnen Sphären für höhere  $r$  aber weniger deutlich ausgeprägt sind (Abb. 4.5b, vgl. erneut  $\alpha$ -Al<sub>20</sub>Sc<sub>80</sub>). Bereits bei  $x = 15$  liegt ein aufgespaltenes Maximum vor. Diese Aufspaltung wird mit steigendem  $x$  deutlicher erkennbar bzw. es wächst ein eigenständiges Vormaximum heraus, welches mit steigendem  $x$  zu kleineren  $r$  verschiebt. Das bei höheren  $r$  liegende Teilmaximum wird mit steigendem  $x$  immer kleiner und verliert letztlich völlig an Bedeutung, seine Position ist jedoch praktisch unabhängig von  $x$ . Zusätzlich wächst bei  $r \approx 0,38$  nm ein weiteres Maximum heraus, dessen Position ebenfalls praktisch konzentrationsunabhängig ist. Letztlich dominiert dieses für  $x \geq 55$ , zusammen mit dem Vormaximum, die Paarkorrelation vollständig.

Die Positionen der kurzen senkrechten Striche in Abb. 4.5b wurden mit  $(5/4 + n)2\pi/K$  für  $K = K_{p1}$  (blau),  $K = K_{p2}$  (beige) und  $K = 2k_F^{1,5,th}$  (rot) berechnet. Letzteres entspricht gerade den Schalenabständen  $r_n^{1,5,th}$  für  $\lambda_{Fr}^{1,5,th} = 2\pi/2k_F^{1,5,th}$  nach Gl. (2.5), die aber, wie bereits im  $k$ -Raum, die Positionen der Maxima nur in wenigen Fällen erklären können. So können sie lediglich die Position des mit steigendem  $x$  an Bedeutung verlierenden Maximums bei  $x \approx 0,32$  nm für  $x \lesssim 40$  annähernd beschreiben. Dies gilt auch bei Benutzung von  $\bar{n}_0^{ex}$  (Abb. 4.6b). Die statische Struktur der Proben der vorliegenden Arbeit scheint also nur im Bereich  $x \lesssim 42,5$  mit  $\bar{Z} = 1,5 \frac{e}{a}$  verknüpft zu sein. Literaturwerte für den  $r$ -Raum liegen leider nicht vor.

Die mit  $K_{p1}$  korrelierten Positionen können die mit wachsendem  $x$  herauswachsenden Maxima bei  $r \approx 0,38$  nm und die mit dieser Struktur verbundene Schalensequenz beschreiben (blau). Für  $K_{p2}$  lässt sich eine Korrelation mit den Maxima bei  $r \approx 0,32$  nm erkennen, die mit steigendem  $x$  an Bedeutung verlieren (beige). Dass für einige Legierungen große Abweichungen davon auftreten, liegt daran, dass die Bestimmung von  $K_{p2}$  mit großen Unsicherheiten



**Abbildung 4.6:** Maxima von a)  $I(K)$  und b)  $g(r)$  für  $a$ -Al-Ce als Funktion von  $x$  für  $T_{an} = 320$  K (Literaturwerte 300 K) zusammen mit  $2k_F^{1,5,th}$  (rot, gestrichelt) bzw.  $2k_F^{1,5,ex}$  (rot, durchgezogen). Der Farbcode in (a), (b) und Abb. 4.5 ist identisch. Die Symbolgrößen entsprechen den Flächen unter den Maxima. Datenpunkte für besonders kleine Flächen sind durch einen zusätzlichen Kreis kenntlich gemacht. Die Positionen der Maxima und die Flächen darunter wurden durch Anpassen von GAUSS-Funktionen nach Untergrundabzug ermittelt (exemplarisch für  $a$ -Al<sub>50</sub>Ce<sub>50</sub> in (d) bzw. (e)). Die waagerechten violetten Linien entsprechen den Positionen der Maxima in  $pc$ -CeO<sub>2</sub> (vgl. Abb. 4.8). c)  $\bar{n}_0^{ex}$  im Vergleich zu  $\bar{n}_0^{th}$ .

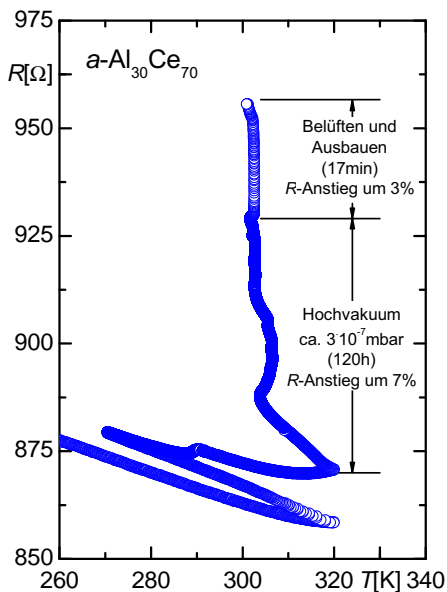


behaftet ist, vor allem dann, wenn die Intensität des Teilmaximums bei  $K_{p2}$  sehr gering ist (vgl. bspw.  $x = 65$  und  $x = 70$  in Abb. 4.5). Die Vormaxima bei  $r \approx 0,25$  nm lassen sich durch keine der Annahmen erklären.

### Möglicher Einfluss einer Oxidation

Ein Grund für das unerwartete strukturelle Verhalten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schichten kann in der starken Reaktivität von Ce gesehen werden. Wie erwähnt wies weder das Volumenmaterial von elementarem Ce noch das von Al-Ce-Legierungen auch nach mehreren Minuten Kontakt zur Umgebungsluft nennenswerte Oxidation auf. Jedoch kann der Einfluss einer Oxidation bei Schichten mit Dicken im nm-Bereich womöglich nicht mehr vernachlässigt werden. Da keine Strukturdaten zu  $\alpha$ -CeO<sub>2</sub> vorliegen, sollen die in Abb. 4.8 eingezeichneten Literaturwerte für polykristallines ( $pc$ ) CeO<sub>2</sub> als Anhaltspunkt für eine dahingehende Untersuchung dienen. Senkrechte violette Linien markieren die Positionen der entsprechenden Maxima von  $pc$ -CeO<sub>2</sub>. Es zeigt sich an vielen Stellen gute Übereinstimmung mit im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefundenen Strukturmaxima. Die Übereinstimmung nimmt mit wachsendem  $x$  zu.<sup>71</sup> Hieraus wird deutlich, dass, wie vermutet, die Struktur höchstwahrscheinlich durch Oxidation beeinflusst ist. Unter Annahme dieser Oxidation lässt sich die beschriebene Aufspaltung in  $K_{p1}$  und  $K_{p2}$  Maxima von  $pc$ -CeO<sub>2</sub> zuordnen (Abb. 4.6a, Abb. 4.8).

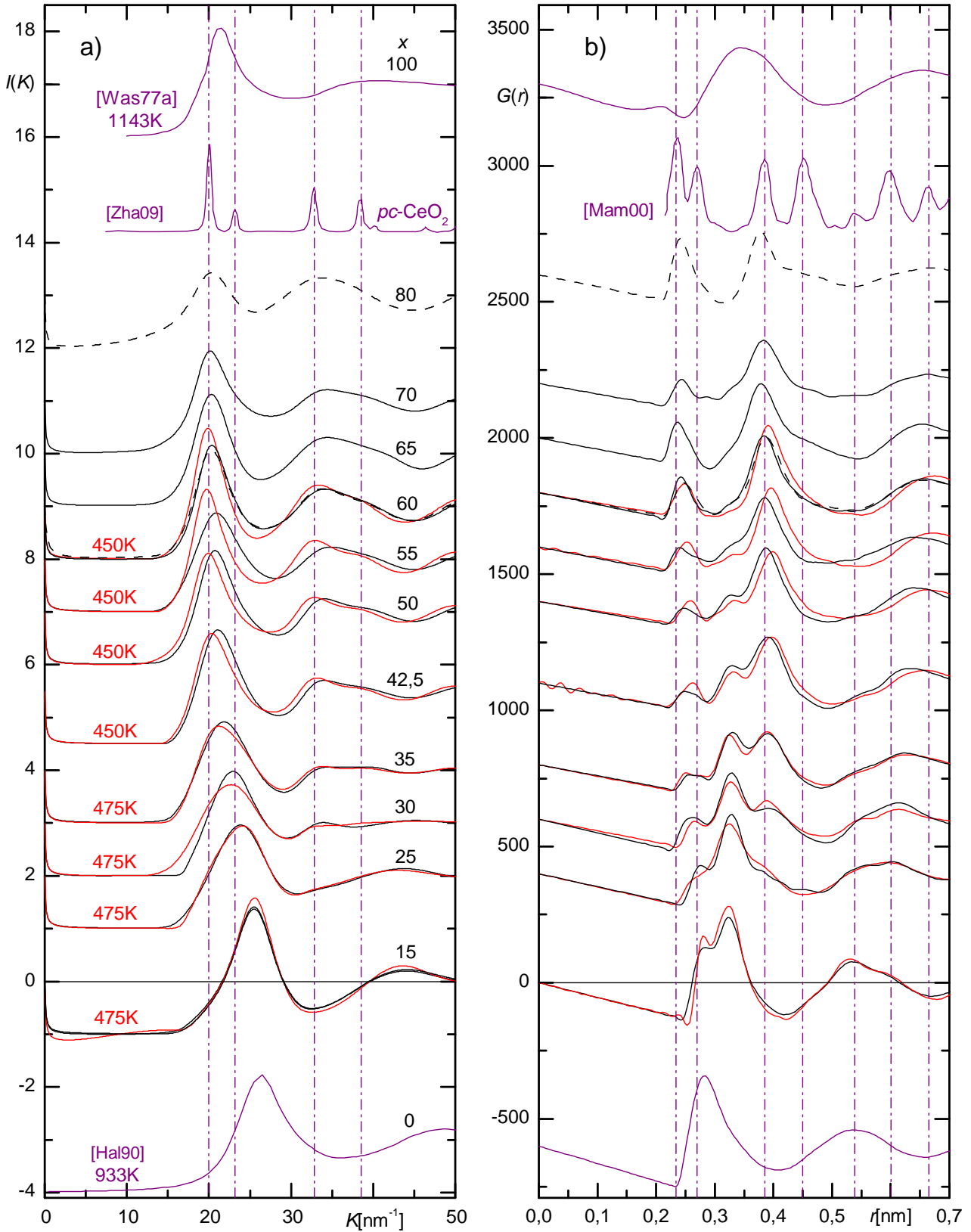
Dass in den vorliegenden Messungen nicht alle Maxima von  $pc$ -CeO<sub>2</sub> auftreten, lässt sich dadurch verstehen, dass kein reines CeO<sub>2</sub> als polykristallines Material vorliegt, sondern amorphes Al-Ce mit vorhandener, eigener Struktur oxidiert ist. Das so entstandene Material sollte noch immer Al bzw. Al-Ce enthalten und scheint noch immer amorph zu sein (Abb. 4.4). Außerdem ist nicht klar, ob die Oxidation die gesamte Schicht betrifft, oder hauptsächlich oberflächlich stattfand. In letzterem Fall wären die Strukturdaten als Ergebnis einer Überlagerung von Al-Ce und oxidiertem Material in Form eines Schichtsystems zu betrachten.



**Abbildung 4.7:** Widerstandsänderung bei  $T \approx 300$  K im Vakuum bzw. während des Ausbaus des Probenhalters für  $x = 70$ .

Da CeO<sub>2</sub> als Isolator gilt [Owe95], sollte sich eine Oxidation durch eine Widerstandserhöhung bemerkbar machen. Tatsächlich steigt der Widerstand beim Brechen des Vakuums rapide an (Abb. 4.7). Dieser Effekt nahm mit steigendem  $x$  zu. Bis zur Untersuchung im TEM waren die Proben noch weitere ca. 10 min in Kontakt zur Umgebungsluft. Aber auch bereits im Hochvakuum stieg der Widerstand der aufgedampften Schichten nach dem Aufwärmern des Kryostaten langsam an. Da die warmen Abschirmbecher nicht mehr als Kondensationspumpe wirken, kann im Restgas vorhandenes O zur Probe gelangt sein und zu einer Oxidation geführt haben. Durch die Getterwirkung von Ce muss aber auch der Einbau von O des Restgases in die Schichten bereits beim Aufdampfen in Betracht gezogen werden [Ste98]. Dass eine Oxidation hauptsächlich in Zusammenhang mit Wasser steht, welches zum Ablösen der Schicht von den NaCl-Substraten benötigt wurde, kann durch Vergleich mit den auf C aufgedampften Schichten ausgeschlossen werden, deren Strukturen sich kaum von denen der freitragenden Proben unterscheiden (exemplarisch für  $x = 60$  in Abb. 4.8).

<sup>71</sup>Möglicherweise lassen sich auch die sehr breiten Maxima von  $l$ -Ce durch eine Oxidation erklären.

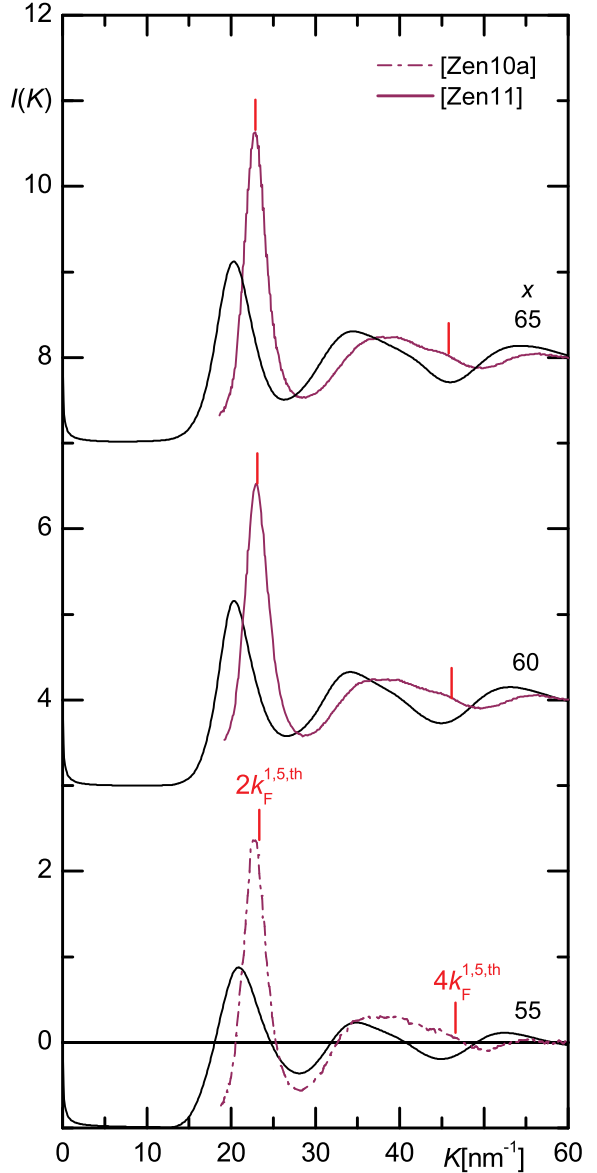


**Abbildung 4.8:** Vergrößerte Darstellung von a)  $I(K)$  und b)  $G(r)$  für  $\alpha$ -Al-Ce analog Abb. 4.5. **Schwarze** Kurven: bis  $T_{\text{an}} = 320$  K getempert, **rote** Kurven: bis  $T_{\text{an}} = 450$  K bzw.  $T_{\text{an}} = 475$  K getempert ( $T_{\text{an}}$  jeweils **rot** angegeben). Für  $x = 60$  wurde zusätzlich  $I(K)$  und  $G(r)$  der auf C befindlichen Schicht dargestellt (gestrichelt). Ebenfalls eingetragen sind Strukturdaten von  $pc\text{-CeO}_2$  aus der Literatur, die durch Röntgenbeugung erhalten wurden. Da in der Literatur keine Absolutwerte für die Ordinaten angegeben sind, wurden die Werte so skaliert, dass die Maxima gut erkennbar sind. Die senkrechten **violetten** Linien markieren die Positionen der Maxima von  $pc\text{-CeO}_2$ .

Da die Konzentration von O in den Schichten nicht bekannt ist, kann aber bei der Strukturauswertung der Atomformfaktor von O nicht korrekt einbezogen werden, was mglw. die Abweichung von  $\bar{n}_0^{\text{ex}}$  von  $\bar{n}_0^{\text{th}}$  erklärt (Abb. 4.6c). Weiterhin macht die Vielzahl der auftretenden Maxima geringer Intensität in  $G(r)$  eine Zuordnung zu energetisch günstigen Positionen bzgl. lokaler magnetischer Momente (Kap. 2.6.1) praktisch unmöglich.

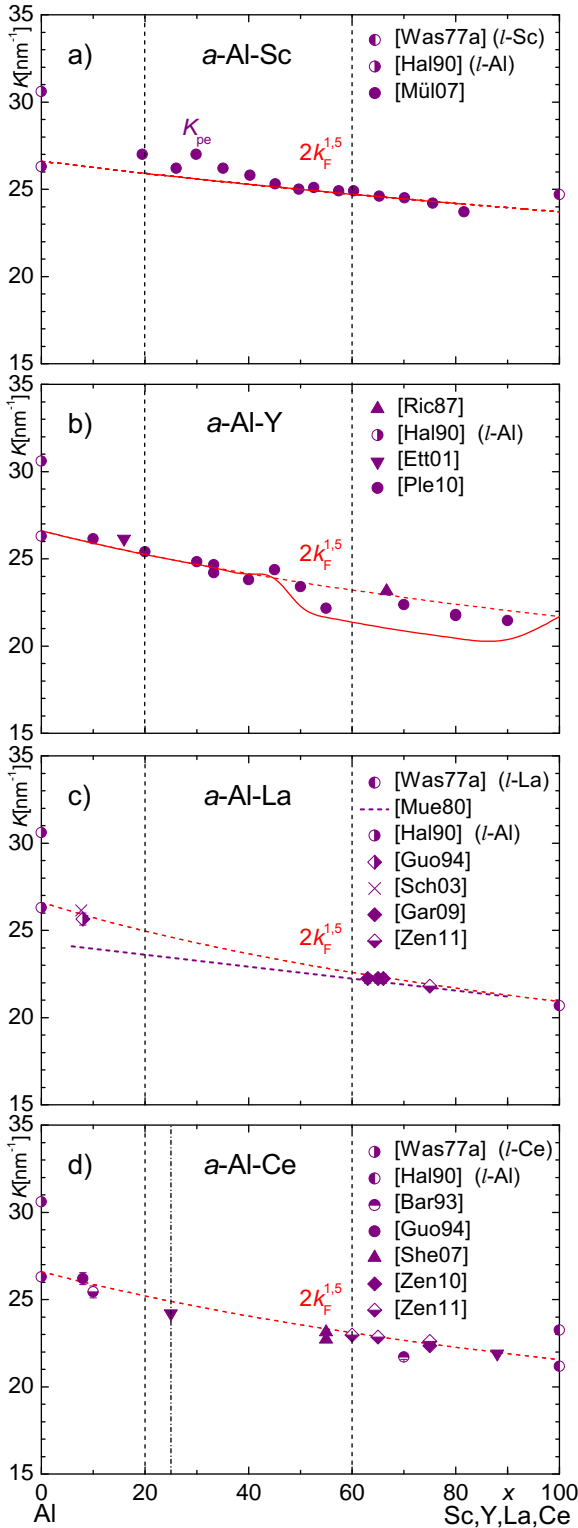
Die in Abb. 4.8 ebenfalls eingetragenen Ergebnisse für  $T_{\text{an}} > 320$  K (rot) zeigen, sowohl im  $k$ - als auch im  $r$ -Raum, ein Anwachsen mit  $pc$ -CeO<sub>2</sub> verknüpfter Maxima. Dies ist womöglich darauf zurückzuführen, dass durch die Präparation für die Hochtemperaturanlage die Schichten erneut für ca. 30 Minuten mit der Umgebungsluft in Kontakt kamen. Inwieweit zusätzlich die Temperung selbst eine Diffusion von O in tiefere Bereiche der Schicht, bzw. eine Vermischung von Al-Ce und CeO<sub>2</sub>, unterstützt hat, muss offen bleiben.

Dass die Literaturwerte mit  $2k_F^{1,5,\text{th}}$  korreliert sind (Abb. 4.6a), lässt sich möglicherweise dadurch verstehen, dass diese an Schichten gewonnen wurden, die wesentlich dicker als die der vorliegenden Arbeit sind. Nimmt man weiterhin an, dass eine Oxidation hauptsächlich oberflächlich erfolgte bzw. nur im nm-Bereich in das Probenmaterial hineinreicht, sollten die Literaturdaten weit weniger von einer Oxidation beeinflusst sein und daher tatsächlich  $\alpha$ -Al-Ce repräsentieren. Dies wird in Abb. 4.9 eindrucksvoll deutlich. Die dort gezeigten  $I(K)$  aus [Zen10a, Zen11] zeigen nicht nur das erwartete Verhalten bzgl. der Lage der Maxima (korreliert mit  $2k_F^{1,5,\text{th}}$ ), sondern auch bzgl. ihrer Höhe. Dies zeigt deutlich die Verwandtschaft zu anderen  $\alpha$ -Al-TM-Systemen (vgl. bspw.  $\alpha$ -Al<sub>20</sub>Sc<sub>80</sub> in Abb. 4.5a). Weiterhin deuten die Literaturergebnisse auf das Ausbleiben der Dichteabweichung bei vernachlässigbarer Oxidation hin (Abb. 4.6c).



**Abbildung 4.9:** Drei  $I(K)$  für  $\alpha$ -Al-Ce aus der Literatur (Proben hergestellt durch Meltspinning,  $d \approx 30 \mu\text{m}$  und untersucht mit Röntgenbeugung) im Vergleich mit den entsprechenden Messungen aus der vorliegenden Arbeit. Die Kurven sind proportional zu  $x$  (jeweils angegeben) auf der Ordinate verschoben dargestellt. Die kurzen roten Striche markieren  $2k_F^{1,5,\text{th}}$  bzw.  $4k_F^{1,5,\text{th}}$ .

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die statische Struktur der im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Proben höchstwahrscheinlich durch eine Oxidation beeinflusst wurde. Unter Hinzunahme von Literaturergebnissen für den  $k$ -Raum für  $\alpha$ -Al-Ce ist es sehr wahrscheinlich, dass ohne den Einfluss einer Oxidation die Struktur von  $\alpha$ -Al-Ce mit  $2k_F^{1,5,\text{th}}$ , wie in Kap. 4.1 vermutet, korreliert ist. Aufgrund der Oxidation ist es nicht möglich, die Besetzung energetisch vorteilhafter Positionen entsprechend lokaler magnetischer Momente (Kap. 2.6.1) zu untersuchen.

4.3 Statische Struktur von  $\alpha$ -Al-(Sc,Y,La)

**Abbildung 4.10:** Auftragung der  $K_{pe}$  aus der Literatur für  $\alpha$ -Al-(Sc,Y,<sup>72</sup>La,Ce) im Vergleich mit  $2k_F^{1,5,th}$  (gestrichelt) bzw.  $2k_F^{1,5,ex}$  (durchgezogen).

Zum Vergleich mit  $\alpha$ -Al-Ce werden in Abb. 4.10 die aus der Literatur bekannten Strukturdaten für den  $k$ -Raum der Systeme  $\alpha$ -Al-(Sc,Y,La) dargestellt. Die Daten für  $\alpha$ -Al-Sc wurden bereits in Kap. 4.1 diskutiert. Dieses System weist, wie bereits in Kap. 4.1 gezeigt, über einen großen Konzentrationsbereich mit  $2k_F^{1,5,th}$  korrelierte  $K_{pe}$  auf (Abb. 4.10a). Für die Teilchenzahldichten gilt praktisch über den gesamten Konzentrationsbereich  $\bar{n}_0^{ex} \simeq \bar{n}_0^{th}$  [Mül07].

Für  $\alpha$ -Al-Y (Abb. 4.10b) zeigt sich zwar ebenfalls über praktisch den gesamten Konzentrationsbereich gute Übereinstimmung von  $K_{pe}$  mit  $2k_F^{1,5,th}$ , jedoch weicht für  $x_Y > 50$   $K_{pe}$  von dieser Annahme tendenziell nach unten ab [Ple10a]. Im selben Bereich weicht  $\bar{n}_0^{ex}$  zwar ebenfalls nach unten ab [Ple10], jedoch stimmt auch  $2k_F^{1,5,ex}$  nicht besser mit  $K_{pe}$  überein. Möglicherweise ist dies auch für  $\alpha$ -Al-Y auf Oxidation zurückzuführen. Konzentrationsabhängig sehr stark schwankende Halbwertsbreiten und Intensitäten der Strukturmaxima scheinen diesen Verdacht zu bestätigen [Ple10, Ple10a]. Untermauert wird er zusätzlich durch den Literaturwert von  $K_{pe}$  für  $x_Y = 66,6$  [Ric87], welcher an einer durch Meltspinning hergestellten, wesentlich dickeren und damit von einer oberflächlichen Oxidation weniger beeinflussten Probe gemessen wurde und gut mit  $2k_F^{1,5,th}$  übereinstimmt.

Für  $\alpha$ -Al-La (Abb. 4.10c) liegen nur sehr wenige Daten vor, bzw. sind diese lediglich sehr ungenau für einen breiten Konzentrationsbereich angegeben (alle Proben durch Meltspinning hergestellt). Zu  $\bar{n}_0^{ex}$  liegen keine Werte vor. Nimmt man jedoch erneut  $\bar{n}_0^{ex} \approx \bar{n}_0^{th}$  als gegeben an, so zeigt sich auch für  $\alpha$ -Al-La gute Übereinstimmung von  $K_{pe}$  mit  $2k_F^{1,5,th}$ .

Auch im Vergleich mit den verwandten Systemen  $\alpha$ -Al-(Sc,Y,La) scheint es also vernünftig, anzunehmen, dass die statische Struktur von  $\alpha$ -Al-Ce mit  $2k_F^{1,5,th}$  korreliert ist und dass ohne den Einfluss der Oxidation  $\bar{n}_0^{ex} \approx \bar{n}_0^{th}$  gilt.

<sup>72</sup>Für  $l$ -Y liegen keine Strukturdaten vor. Aus den Aussagen von Kap. 4.1 und dem Vergleich mit den anderen Daten aus Abb. 4.10, wird die Lage des dominanten Strukturmaximums bei  $K \approx 21,7 \text{ nm}^{-1}$  vorausgesagt.

## 4.4 Elektrischer Widerstand von $\alpha$ -Al-Ce

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zum elektrischen Widerstand dargestellt und diskutiert. Nach dem Temperverhalten und der Konzentrationsabhängigkeit, soll das Tieftemperaturverhalten näher beleuchtet werden. Zum Vergleich werden Literaturergebnisse zu  $\alpha$ -Al-(Sc,Y,La) aber auch zu  $c$ -Al-Ce und  $\alpha$ -Si-Ce herangezogen.

### 4.4.1 Temperverhalten für $T \leq 320$ K

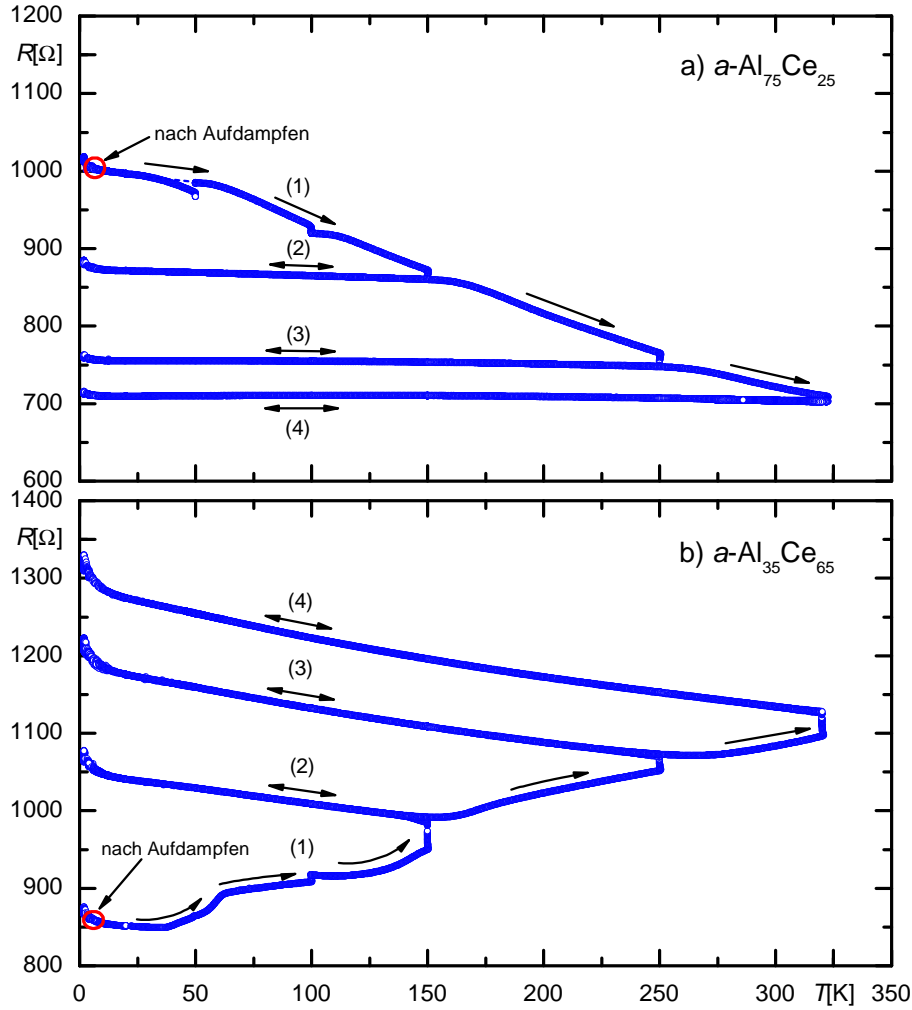
Nach dem Aufdampfen bei  $T \approx 4 \dots 6$  K vollziehen sich während des anschließenden Aufwärmens *irreversible* Veränderungen in der Probe, die den Widerstand  $R(T)$  beeinflussen. Die durch dieses Tempern (Anlassen) zugeführte Energie bewirkt, dass die Atome die Gelegenheit bekommen, metastabile Potentialminima zugunsten stabilerer zu verlassen. Dies führt im Mittel dazu, dass das Gesamtsystem einem Zustand geringerer Energie zustrebt, also durch Tempern stabiler wird. Im Sinne des Resonanzmodells wird dabei die Anordnung der Ionen in Form der SPO und u.U. auch der ACO optimiert, wodurch Pseudolücken verstärkt werden. Nach Kap. 2.7.1 sollte sich dadurch der Widerstand erhöhen. In Abb. 4.11 ist exemplarisch  $R(T)$  für je eine Legierung mit kleinem bzw. großem  $x$  dargestellt. Die Zahlen an den Kurven teilen korrespondieren mit verschiedenen Anlassstufen der Schichten: nach dem Aufdampfen (rote Kreise) wird die Schicht zunächst bis  $T_{\text{an}} = 150$  K getempert (1); nach jeweiliger Abkühlung mit  $l$ -He erfolgten weitere Temperschritte auf 250 K (2) bzw. 320 K (3); im letzten Schritt innerhalb des Kryostaten wird die Probe nochmals abgekühlt und erneut auf 320 K erwärmt (4). Bei der Erwärmung auf eine vorher noch nicht erreichte Temperatur ändert sich  $R$  *irreversibel*, andernfalls *reversibel*. Eine Zusammenstellung der  $R(T)$  (normiert auf  $R(4, 2\text{ K})$ ) für alle  $x$  zeigt Abb. 4.12.<sup>73</sup>

Für  $x < 55$  sinkt  $R(T)$ , für höhere  $x$  steigt  $R(T)$  im Wesentlichen während des Temperns. Die oben erwähnte Erhöhung des Widerstands durch Resonanzoptimierung beim Tempern tritt also in  $\alpha$ -Al-Ce deutlich nur für  $x \geq 55$  auf. Für die Abnahme von  $R$  beim Tempern für kleinere  $x$  kann z.B. das Ausheilen von Hohlräumen<sup>74</sup> oder eine Homogenisierung des Materials verantwortlich gemacht werden [Häu81]. Demnach findet also eine Erhöhung des Widerstandes beim Tempern aufgrund Resonanzoptimierung zwar immer statt, wird aber manchmal durch die Abnahme aufgrund genannter Effekte überkompensiert. Dass für kleine  $x$  eine Widerstandsabnahme beim Tempern, bei hohen  $x$  ein Widerstandsanstieg auftritt, ist indes typisch für  $\alpha$ -Al-ETM-Systeme [Mül07, Ple10].

Für  $x = 60$  ist für  $T > 150$  ein starker Widerstandsanstieg gefolgt von einem Maximum bei  $T \approx 170$  K erkennbar. Bei weiterer  $T$ -Erhöhung verhält sich  $R(T)$  (noch im irreversiblen Bereich) fast identisch mit dem reversiblen  $R(T)$  nach Anlassen auf 250 K bzw. 320 K. Die Relaxation scheint somit bei 170 K fast zum Erliegen gekommen zu sein und die Probe verhält sich bei weiterer Erwärmung wie in einem reversiblen Bereich. Erst bei viel höheren Temperaturen treten weitere bedeutende Veränderungen auf (Abb. C.2). Dies weist auf eine besondere Stabilität der  $\alpha$ -Phase bei  $x = 60$  hin, die bereits nach Anlassen auf  $T \approx 170$  K erreicht wird.

<sup>73</sup>In Abb. 4.12 ist zu erkennen, dass für  $x \geq 50$  und  $T < 150$  K Anomalien in Form relativ starker  $R$ -Anstiege innerhalb kleiner  $T$ -Intervalle auftreten. Möglicherweise kann dies mit der in Kap. 4.2 vermuteten Oxidation in Verbindung gebracht werden, da bei der Aufwärmung in der Anlage kondensierter Restgassauerstoff desorbiert und zur Probe gelangt sein kann.

<sup>74</sup>Ellipsometrische Untersuchungen an durch Flash-Verdampfen hergestellten Schichten lassen sich durch Annahme von Porositäten in der Schicht interpretieren [Boh88].



**Abbildung 4.11:** Typische  $R(T)$  für je eine Legierung mit **a)** kleinem bzw. **b)** großem  $x$ . Einfachpfeile repräsentieren irreversible, Doppelpfeile reversible Bereiche (die Zahlen geben die Reihenfolge der Temperschritte an). Der rote Kreis markiert jeweils  $R$  unmittelbar nach dem Aufdampfen.

#### 4.4.2 Temperverhalten für $T > 320$ K und thermische Stabilität

Wird die Temperatur weiter erhöht, können die Ionen durch Diffusion auch längere Strecken zurücklegen, worin letztendlich das Verlassen des metastabilen amorphen Zustandes und das Erreichen einer kristallinen Ordnung begründet ist. Liegen die Ionen bereits in der  $a$ -Phase in tiefen Potentialminima, ist die  $a$ -Phase also sehr stabil, ist eine hohe Temperatur erforderlich, um diese zu Verlassen – die Legierung weist eine hohe Kristallisationstemperatur  $T_X$  auf. Jedoch hängt  $T_X$  nicht nur von der Stabilität der  $a$ -Phase, sondern auch von der Stabilität der nachfolgenden  $c$ -Phase ab. Nicht zuletzt spielt die Diffusivität der beteiligten Elemente eine wichtige Rolle. Bei  $T_X$  wird oft ein starkes Absinken von  $R$  innerhalb eines kleinen  $T$ -Bereiches gefunden („Stufen“). Bedingt durch den metallischen Charakter von  $c$ -Al-Ce sollte nach der Kristallisation ein PTC auftreten.

Exemplarisch an  $a$ -Al<sub>50</sub>Ce<sub>50</sub> ist in Abb. 4.13 ein  $R(T)$  für hohe Temperaturen ( $T > 320$  K) gezeigt. Bevor der Widerstand bei  $T_X$  stark abfällt, tritt bei vielen Proben ein  $R$ -Minimum gefolgt von einem  $R$ -Anstieg bei  $T_0$  und einem Maximum noch innerhalb der  $a$ -Phase<sup>75</sup> auf.

<sup>75</sup>Amorphizität durch Beugungsuntersuchungen bestätigt.

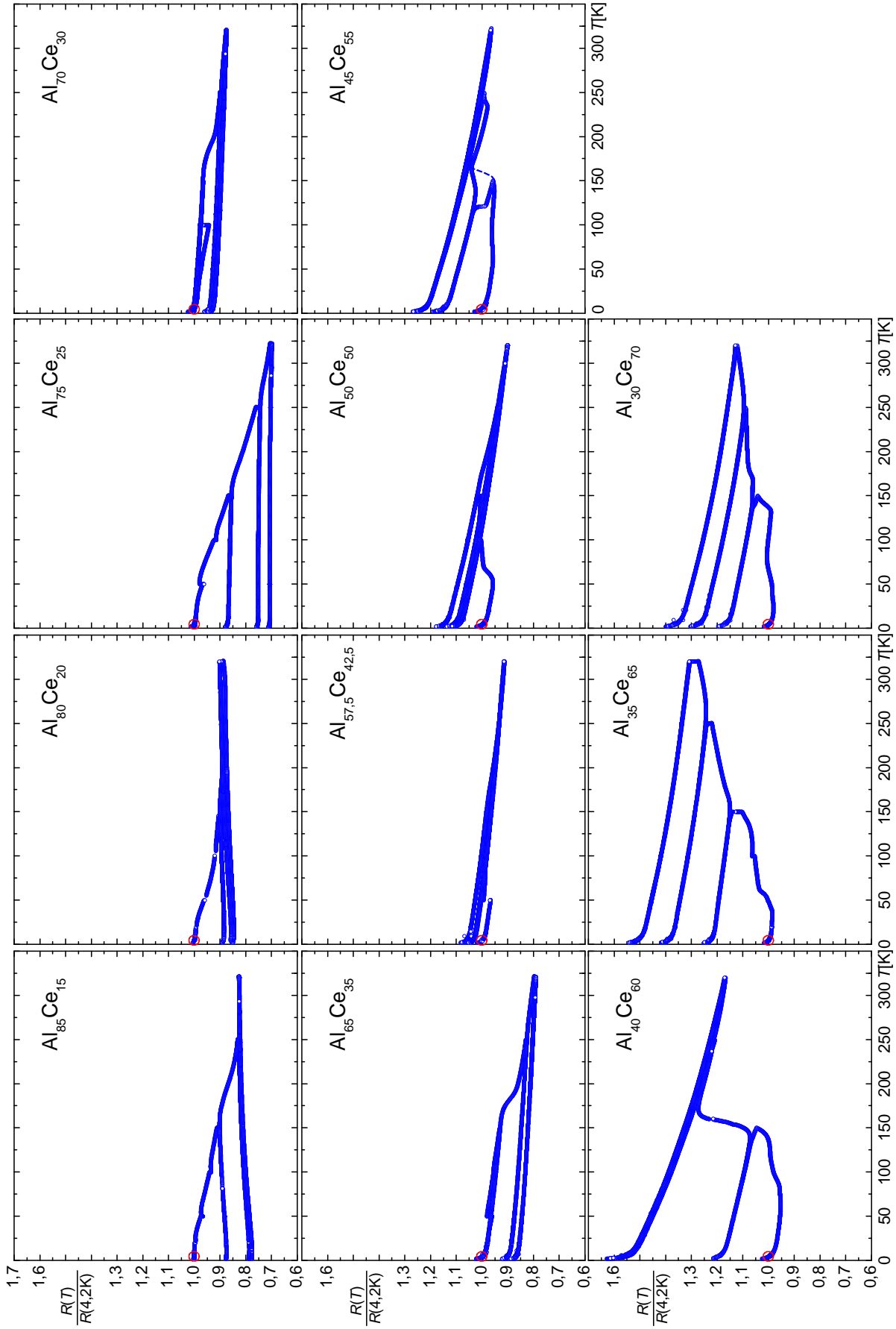
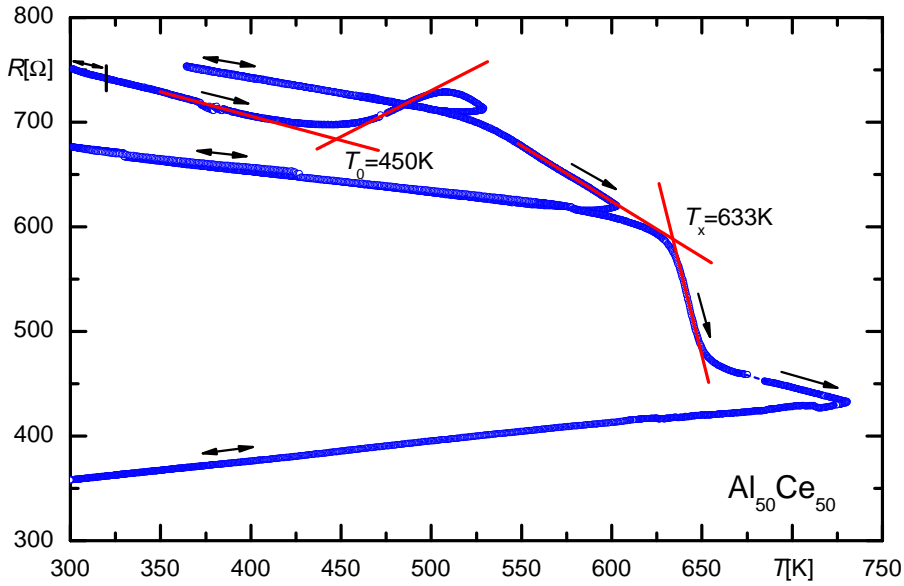


Abbildung 4.12: Auf den Widerstand direkt nach dem Aufdampfen (**rote** Kreise) normierte  $R(T)$  für  $T \leq 320$  K.





**Abbildung 4.13:** Typisches  $R(T)$  für  $T > 320$  K am Beispiel  $a\text{-Al}_{50}\text{Ce}_{50}$ . Einfachpfeile repräsentieren irreversible, Doppelpfeile reversible Bereiche. Die roten Tangenten dienen der Bestimmung charakteristischer Temperaturen.

Die Tangenten (rot) zur Bestimmung dieser charakteristischen Temperaturen sind ebenfalls in Abb. 4.13 eingezeichnet. Die  $R(T)$  aller Proben für  $T > 320$  K zeigt Abb. C.1, jeweils normiert auf  $R(320\text{ K})$ .<sup>76</sup>

Die Zuordnung von  $T_0$  und  $T_X$  für  $x = 15$  und  $x = 20$  ist schwierig, da sich die Form der Temperaturkurven von denen anderer Zusammensetzungen stark unterscheidet. Beide Proben weisen bereits für  $T < 320$  K einen PTC auf, wobei nur für  $x = 20$  im Beugungsbild deutliche Anzeichen für Polykristallinität (Abb. 4.4) auftraten und damit  $T_X < 320$  K anzunehmen ist. Für  $x = 15$  treten zwar auch zwei charakteristische Temperaturen auf (ein steiler  $R$ -Anstieg bei  $T \approx 500$  K und ein starker  $R$ -Abfall bei  $T \approx 671$  K), während aber bei 475 K die Probe noch amorph ist, ist sie bei 550 K vollständig kristallin, d.h. die Kristallisation steht wahrscheinlich in Zusammenhang mit dem Widerstandsanstieg bei  $T \approx 500$  K und der steile Widerstandsabfall bei  $T \approx 670$  K kann womöglich einer Umkristallisation zugeordnet werden. Die charakteristischen Temperaturen aller Proben zeigt Abb. 4.14 über der Konzentration.

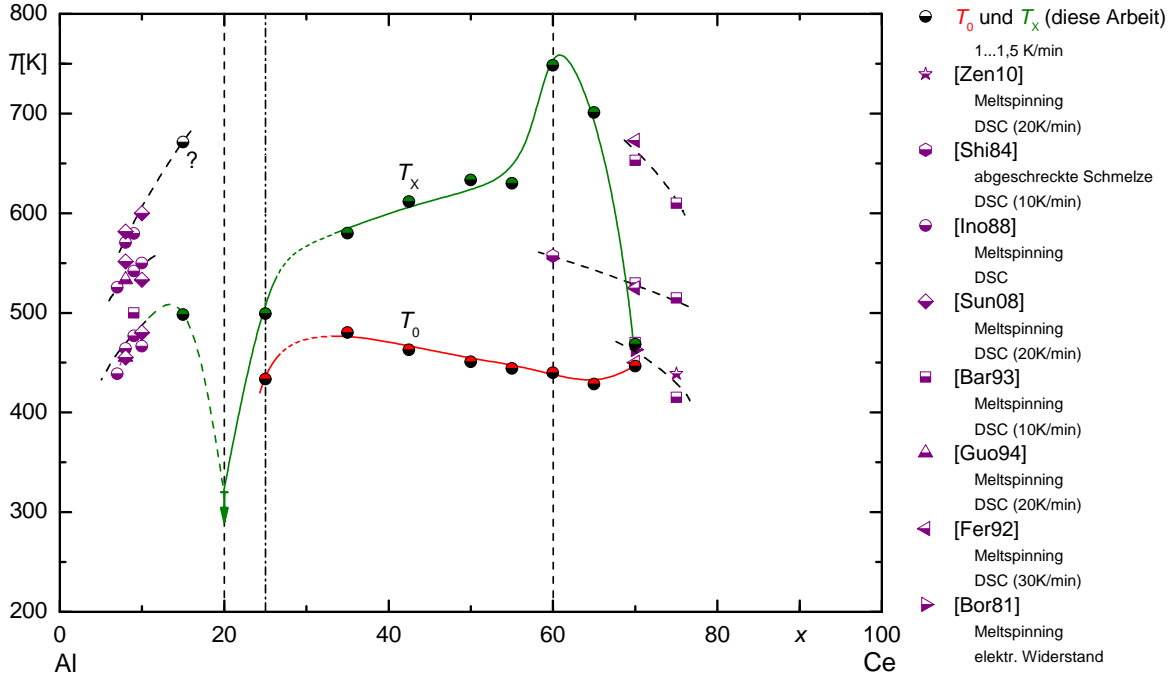
$T_0$  ist nur wenig  $x$ -abhängig. Für  $a\text{-In-Sb-Au}$  wurde ein ähnliches Verhalten mit dem Ausscheiden und der Kristallisation einer Au-reichen Phase begründet, wobei eine amorphe Restphase der stabilen Zusammensetzung zurückblieb [Hau04]. Ob im vorliegenden Fall ebenfalls Entmischungsvorgänge in Frage kommen, muss ungeklärt bleiben. Eine andere Interpretation sieht die verstärkte Optimierung der ACO als Grund des  $R$ -Anstieges oberhalb  $T_0$  [Häu11a].

Im Gegensatz zu  $T_0$  zeigt  $T_X$  eine starke  $x$ -Abhängigkeit. Dass bei  $x = 20$  das kleinste  $T_X$  auftritt, geht mit der erwähnten Minimalkonzentration von  $x_{\text{TM}} = 20$  für das Auftreten der homogenen  $a$ -Phase konform.<sup>77</sup> Für  $x > 20$  steigt  $T_X$  zunächst stark, für  $x > 25$  wesentlich

<sup>76</sup>Die aus Abb. 4.12 und Abb. C.1 kombinierten Temperaturkurven über den gesamten untersuchten Temperaturbereich zeigt Abb. C.2. Bis auf  $x = 65$  und  $x = 70$  passen Tief- und Hochtemperaturteil gut zusammen. Bei den genannten Proben mit hohem Ce-Anteil könnte Oxidation während der Präparation (Ablösen der Photolackmaske, Kontaktierung) für die Hochtemperaturmessung den Widerstand beeinflusst haben.

<sup>77</sup>Bemerkenswert ist, dass für  $x < 20$  ein weiterer Existenzbereich der  $a$ -Phase auftritt. Aus [Ino88, Bar93, Sun08] ergibt sich im Bereich  $x = 6 \dots 10$  die Existenz einer *röntgenamorphen* Phase in Proben, die durch Meltspinning hergestellt wurden (Abb. 4.14.)





**Abbildung 4.14:** Charakteristische Temperaturen  $T_0$  und  $T_X$  als Funktion von  $x$ . Der **grüne** Pfeil für  $x = 20$  deutet  $T_X < 320$  K an. Für die Literaturdaten ist, sofern verfügbar, jeweils die Herstellungs- und Messmethode samt Heizrate angegeben.

schwächer an. Daraus und aus weiter unten aufgezeigten Ergebnissen ergibt sich, dass die Untergrenze der homogenen Amorphizität in  $\alpha$ -Al-Ce wahrscheinlich nicht bei  $x = 20$ , sondern bei  $x \gtrsim 25$  liegt.<sup>78</sup> Zur Markierung dieser Grenze wurde in allen  $x$ -abhängigen Darstellungen bei  $x = 25$  eine zusätzliche senkrechte strichpunktierte Linie eingetragen. Bei  $x = 60$  zeigt sich in  $T_X$  ein Maximum. Für  $x > 60$  geht die Stabilität abrupt zurück. Dies deutet, wie bereits anhand des Temperverhaltens bei  $T < 320$  K vermutet, auf maximale Stabilität der amorphen Phase in Al-Ce bei  $x = 60$  hin.

Für einige  $x$  sind aus der Literatur charakteristische „Stufen“ bekannt, die als exotherme Maxima in DSC-Kurven auftreten. Die entsprechenden Temperaturen sind ebenfalls in Abb. 4.14 eingetragen. Eine Zuordnung zu  $T_0$  bzw.  $T_X$  ist nicht ohne Weiteres möglich.<sup>79</sup>

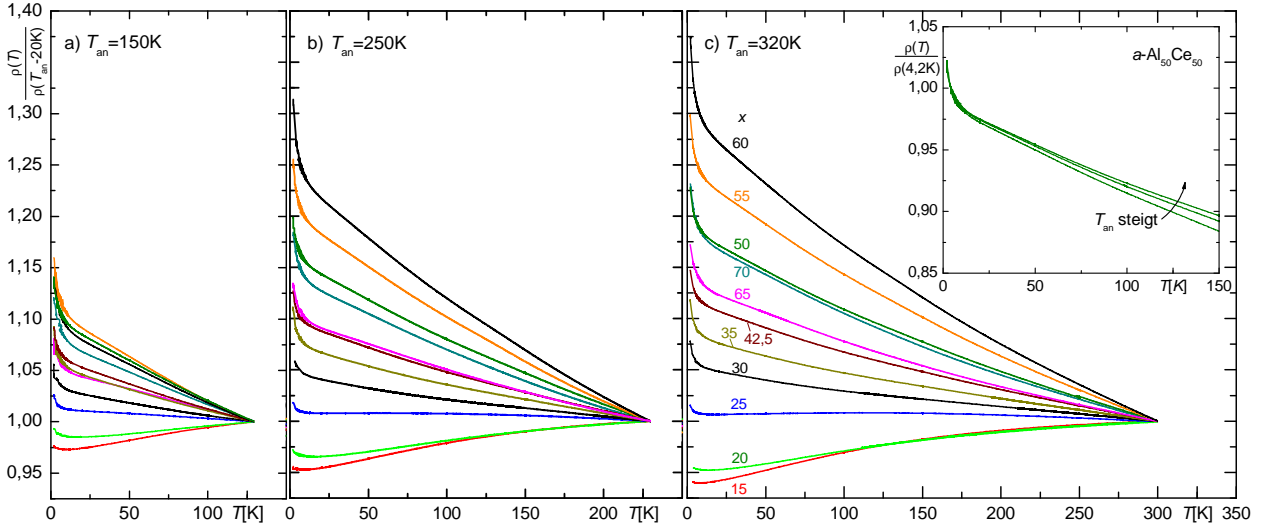
#### 4.4.3 Konzentrationsabhängigkeit des Widerstandes

Abbildung 4.15 zeigt die reversiblen  $R(T)$  nach Anlassen auf  $T_{\text{an}} = 150$  K, 250 K bzw. 320 K, jeweils normiert auf  $R(T_{\text{an}} - 20 \text{ K})$ .<sup>80</sup> Während für  $x \leq 20$  (abgesehen von einem Tieftemperaturanstieg, Kap. 4.4.4) ausschließlich PTC erkennbar sind, tritt für  $x = 25$  nach dem Anlassen auf 150 K ebenfalls zunächst ein schwacher PTC auf, der aber für die höheren  $T_{\text{an}}$  dieser Probe und alle Anlassstufen für  $x > 25$  in einen NTC übergeht.

<sup>78</sup>Auftretende Kristallite sind wahrscheinlich sehr klein bzw. nicht homogen über die gesamte Probe verteilt, sodass im Beugungsbild für  $x = 25$  keine klaren Anzeichen für Kristallinität erkennbar sind.

<sup>79</sup>Problematisch sind hierbei v.a. die genutzten Heizraten. Diese betragen bis zum 20-fachen der in der vorliegenden Arbeit verwendeten. Der Einfluss unterschiedlicher Heizraten auf die charakteristischen Temperaturen wird in [Sch03] eindrucksvoll deutlich!

<sup>80</sup>Die Normierung auf eine Temperatur unterhalb  $T_{\text{an}}$  wurde gewählt, da sich die Relaxation bei Wiedererwärmung oft bereits unterhalb  $T_{\text{an}}$  fortsetzt.



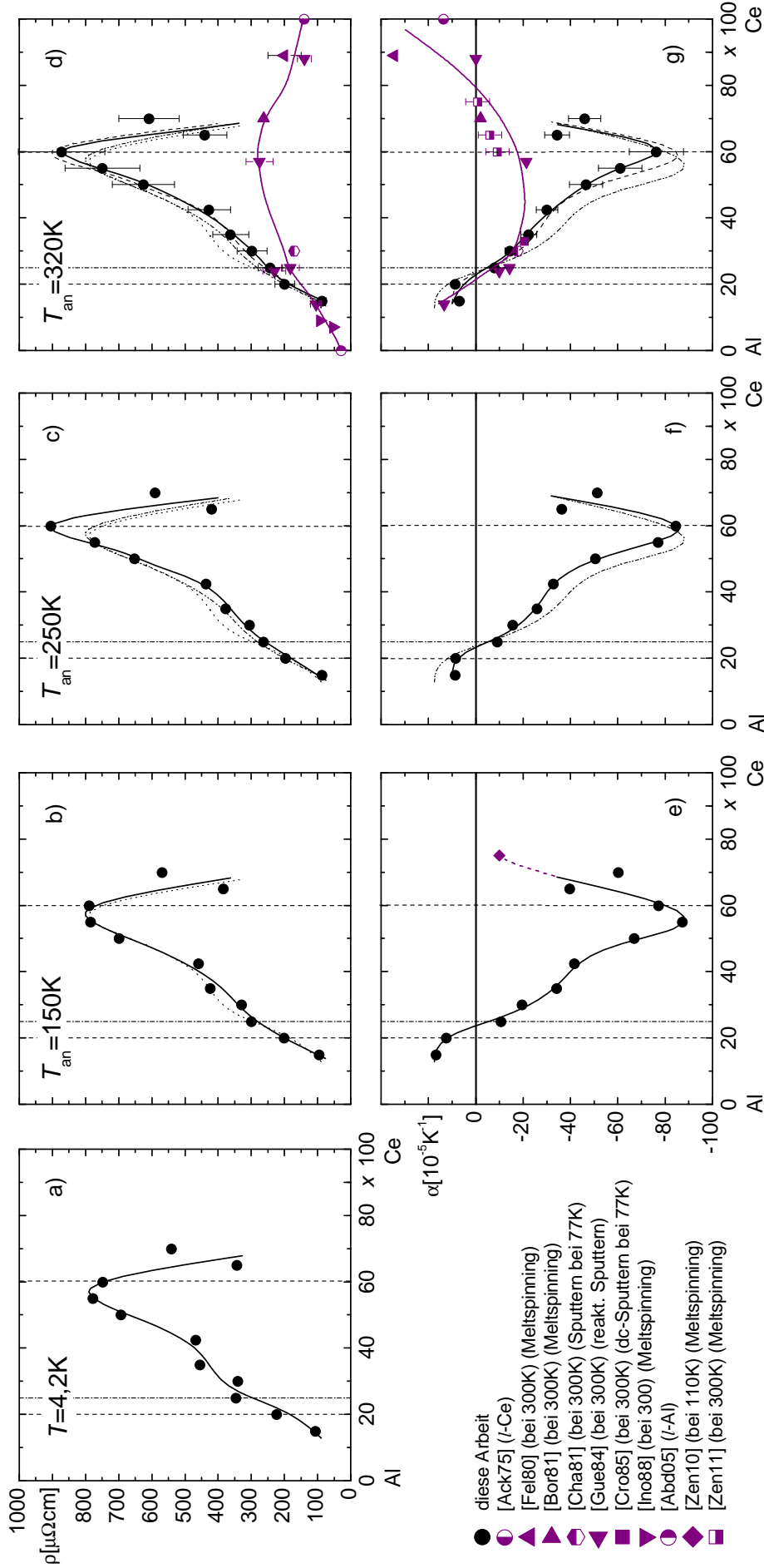
**Abbildung 4.15:** Jeweils auf  $R(T_{\text{an}} - 20 \text{ K})$  normierte  $R(T)$  für die verschiedenen Anlassstufen. **a)**  $T_{\text{an}} = 150 \text{ K}$ , **b)**  $T_{\text{an}} = 250 \text{ K}$  und **c)**  $T_{\text{an}} = 320 \text{ K}$ . Die Zahlen an den Kurven in (c) geben  $x$  an. Der Farbcode ist in allen Teilbildern identisch. Der Einsatz in (c) zeigt am Beispiel  $x = 50$  zusätzlich  $\rho(T)$  für alle Anlassstufen normiert auf  $\rho(4,2 \text{ K})$ .

Aus  $R(T)$  kann über die Beziehung  $\rho(T) = \frac{R(T) \cdot b \cdot d}{l}$ , der Schichtbreite  $b = (1,05 \pm 0,05) \text{ mm}$ , der Schichtlänge  $l = (7,00 \pm 0,05) \text{ mm}$  und der jeweiligen Schichtdicke  $d$  der spezifische Widerstand  $\rho(T)$  berechnet werden. In Abb. 4.16 ist  $\rho(x)$  nach dem Aufdampfen bei  $4,2 \text{ K}$  (a) und nach dem schrittweisen Tempern auf o.g.  $T_{\text{an}}$  (b,c,d) dargestellt. Zudem ist der (reduzierte) Temperaturkoeffizient  $\alpha(x)$  nach Gl. (2.18) für dieselben Anlassstufen gezeigt (e,f,g). Wie aus den anderen  $a\text{-Al-TM}$ -Systemen bekannt, verhalten sich  $\rho(x)$  und  $\alpha(x)$  in etwa spiegelbildlich zueinander (FABER-ZIMAN-artig, vgl. Kap. 2.7.1).  $\rho$  und  $|\alpha|$  steigen bis  $x = 60$  stetig an, um für größere  $x$  schnell wieder abzufallen. In Abb. 4.16 sind auch Literaturwerte verschiedener Autoren eingetragen, die Daten auch in Konzentrationsbereichen ergänzen, die in der vorliegenden Arbeit nicht zugänglich waren. Ein Nulldurchgang von  $|\alpha(x)|$  tritt bei etwa  $x = 25$  und Maxima von  $\rho(x)$  und  $|\alpha(x)|$  treten bei  $x = 60$  auf. Dies untermauert die obige Annahme, dass im Bereich  $x = 25 \dots 60$  homogen amorphe Al-Ce-Proben vorliegen und bei  $x = 60$  die maximale Stabilität von  $a\text{-Al-Ce}$  auftritt.

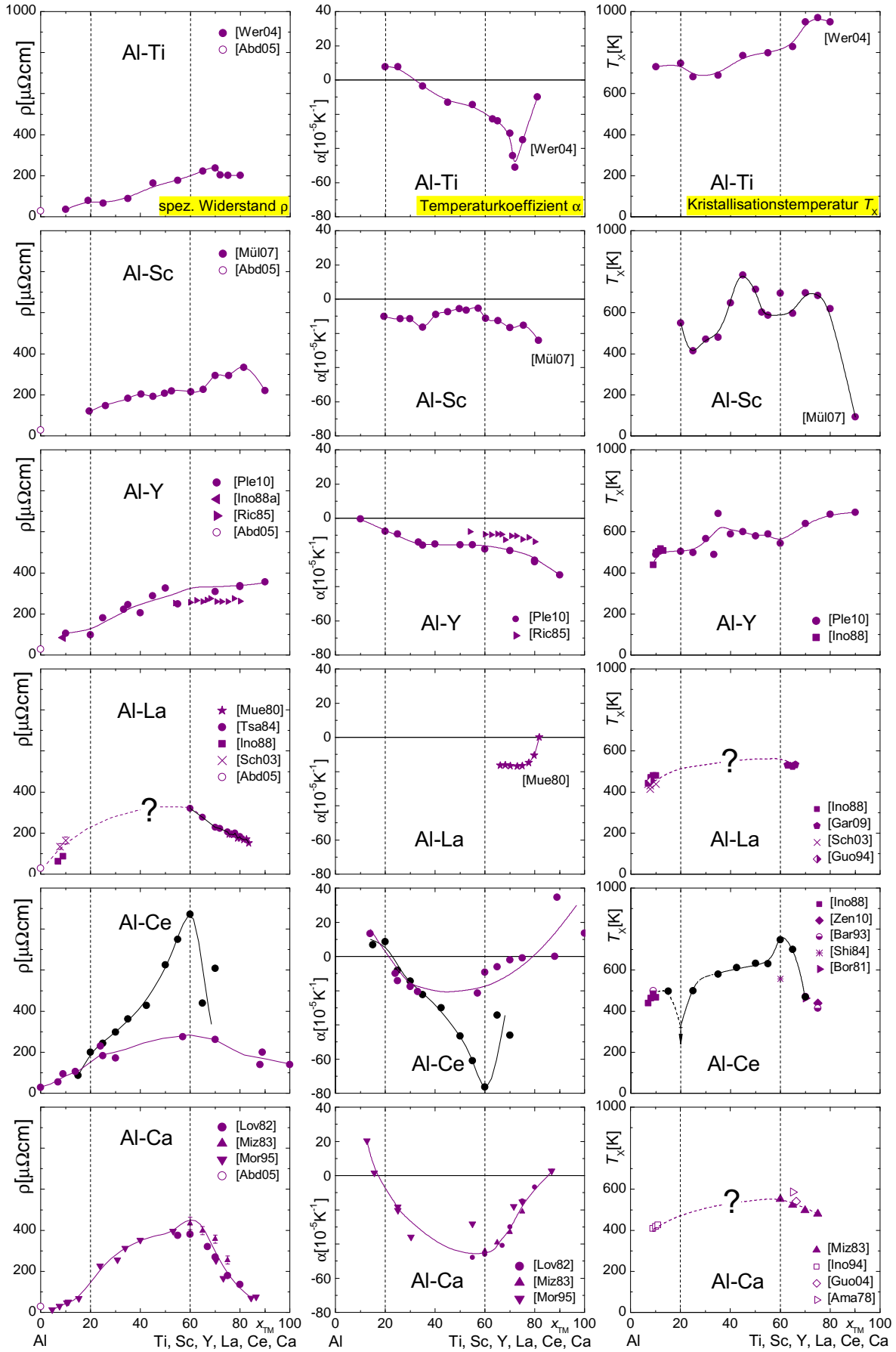
Das Ansteigen von  $\rho(x)$  und  $|\alpha(x)|$  mit steigendem  $x$  für  $a\text{-Al-Ce}$  ist erneut vergleichbar mit dem Verhalten anderer  $a\text{-Al-ETM}$ -Systeme (Abb. 4.17). Für  $a\text{-Al-La}$  deuten die wenigen vorliegenden Werte ebenfalls auf ein Maximum bei  $x_{\text{La}} \lesssim 60$  hin (Abb. 4.17). In  $a\text{-Al-Ca}$  treten deutliche Maxima von  $\rho$  bzw.  $|\alpha|$  ebenfalls bei  $x_{\text{Ca}} = 60$  auf. Für  $a\text{-Al-Ti}$  ist lediglich in  $|\alpha|$  ein deutliches Maximum, jedoch bei  $x_{\text{Ti}} \approx 73$ , zu erkennen. Im Gegensatz dazu weisen  $a\text{-Al-Sc}$  und  $a\text{-Al-Y}$  keine deutlichen Maxima in  $\rho$  und  $|\alpha|$  auf.

In der Literatur wurden verschiedene Erklärungsansätze für den elektrischen Widerstand in  $a\text{-Al-(Ca,La)}$  angeführt, doch konnte kein einzelner Effekt gefunden werden, der die besondere Stellung von  $x_{\text{Ca,La}} = 60$  erklärt. Vielmehr ergibt sich die Konzentrationsabhängigkeit durch eine Überlagerung verschiedener Effekte (FABER-ZIMAN-artig [Lov82], s-d-Streuung nach MOTT [Tsa84, Tsa84a, Del86], Elektron-Elektron-Wechselwirkung [Tsa84], d- und s-Elektronen in einem Zwei-Band-Modell [Nau86, Del86], Quantenkorrekturen [How88]).

Abgesehen vom Vorhandensein der f-Elektronen sollte sich  $a\text{-Al-Ce}$  kaum von  $a\text{-Al-La}$  unterscheiden, was durch die Literaturergebnisse für  $\rho$  und  $|\alpha|$  bestätigt wird (Abb. 4.17). Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen, im Vergleich zu den Literaturwerten für  $a\text{-Al-Ce}$  erhöhten,  $\rho$  und  $|\alpha|$  könnten zum einen mit der stärker gestörten Struktur abschreckend kondensier-



**Abbildung 4.16:** Spezifischer Widerstand  $\rho$  und Temperaturkoeffizient  $\alpha$  von  $\alpha$ -Al-Ce in Abhängigkeit von  $x$  für die verschiedenen Anlassstufen. Ebenfalls eingetragen wurden Literaturwerte verschiedener Autoren und die entsprechende Herstellungsmethode. Die eingezeichneten Kurven dienen der optischen Führung (**schwarz** für Werte der vorliegenden Arbeit, **violett** für die Literaturwerte). Um die Änderungen während des Temperns besser erkennen zu können, sind zusätzlich jeweils die Führungslinien der vorangegangenen Temperstufen eingetragen (gepunktet:  $T = 4, 2$  K, strichpunktet:  $T_{\text{an}} = 150$  K, gestrichelt:  $T_{\text{an}} = 250$  K). Für die Bestimmung der exemplarisch in (d) und (g) eingezeichneten Fehlerbalken siehe Anh. B.



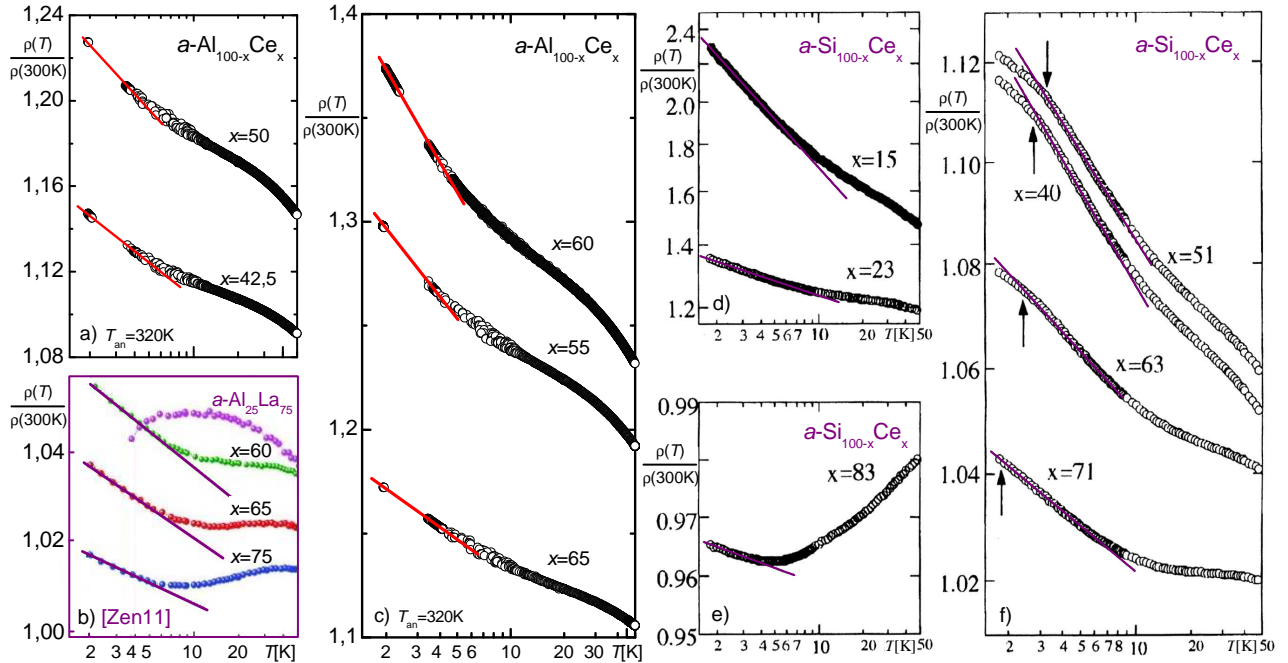
**Abbildung 4.17:** links)  $\rho$ , mittig)  $\alpha$  und rechts)  $T_X$  für  $a\text{-Al}(\text{Ti}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ca}, \text{Ce})$  in Abhängigkeit von  $x_{TM}$ . Die Literaturwerte für  $\rho$  und  $\alpha$  von  $a\text{-Al-Ce}$  sind identisch mit denen aus Abb. 4.16. Für  $T_X$  wurden nur die Literaturwerte aus Abb. 4.14 übernommen, welche in der entsprechenden Literatur als  $T_X$  bezeichnet wurden.

ter Schichten erklärt werden, oder aber durch den Einfluss einer Oxidation, die sich teilweise bereits, wie in Kap. 4.2 vermutet, in-situ auf das Material ausgewirkt haben könnte.

Für PE-NM-Systeme tritt maximales  $\rho$  bei  $\bar{Z} = 1,8 \frac{e}{a}$  auf [Häu92]. Bei einer analogen Erklärung für  $\alpha$ -Al-Ce, müsste neben  $Z_{Al} = 3 \frac{e}{a}$   $Z_{Ce} = 1 \frac{e}{a}$  angenommen werden, was, wie bei den PE-NM-Systemen, gleichzeitig auch die Strukturergebnisse erklären müsste. Dies ist jedoch, wie in Kap. 4.2 dargelegt, nicht der Fall ( $\bar{Z} = 1,5 \frac{e}{a}$ ). Für  $\alpha$ -Al-(Ca,La) besteht das gleiche Problem<sup>81</sup> (Abb. 4.3 und Abb. 4.10).

#### 4.4.4 Tieftemperatur- und Magnetowiderstand

Die Diskussion des Tieftemperaturverhaltens soll nur in qualitativer Weise erfolgen, da sich in amorphen Systemen mehrere Effekte überlagern, die nicht ohne Weiteres getrennt quantifizierbar sind. Zudem erlaubt die verwendete Anlage nur eine eingeschränkte Temperaturregelung im relevanten Bereich von 2...10 K, sodass dort die Datenqualität vergleichsweise gering ist.



**Abbildung 4.18:** Normierte Widerstände über einer logarithmischen  $T$ -Achse für **a,b,c)**  $\alpha$ -Al<sub>100-x</sub>Ce<sub>x</sub> und **d,e,f)**  $\alpha$ -Si<sub>100-x</sub>Ce<sub>x</sub> nach [Biw01]. Man beachte die unterschiedlich skalierten Ordinaten der Teilbilder. Lineare Bereiche sind mit Führungslinien (rot bzw. violett) gekennzeichnet. Zum Vergleich sind in (b) Werte für  $\alpha$ -Al<sub>25</sub>La<sub>75</sub> gezeigt [Zen11]. Die senkrechten Pfeile in (d,e,f) kennzeichnen das mögliche Einsetzen von Spinglasverhalten [Biw01].

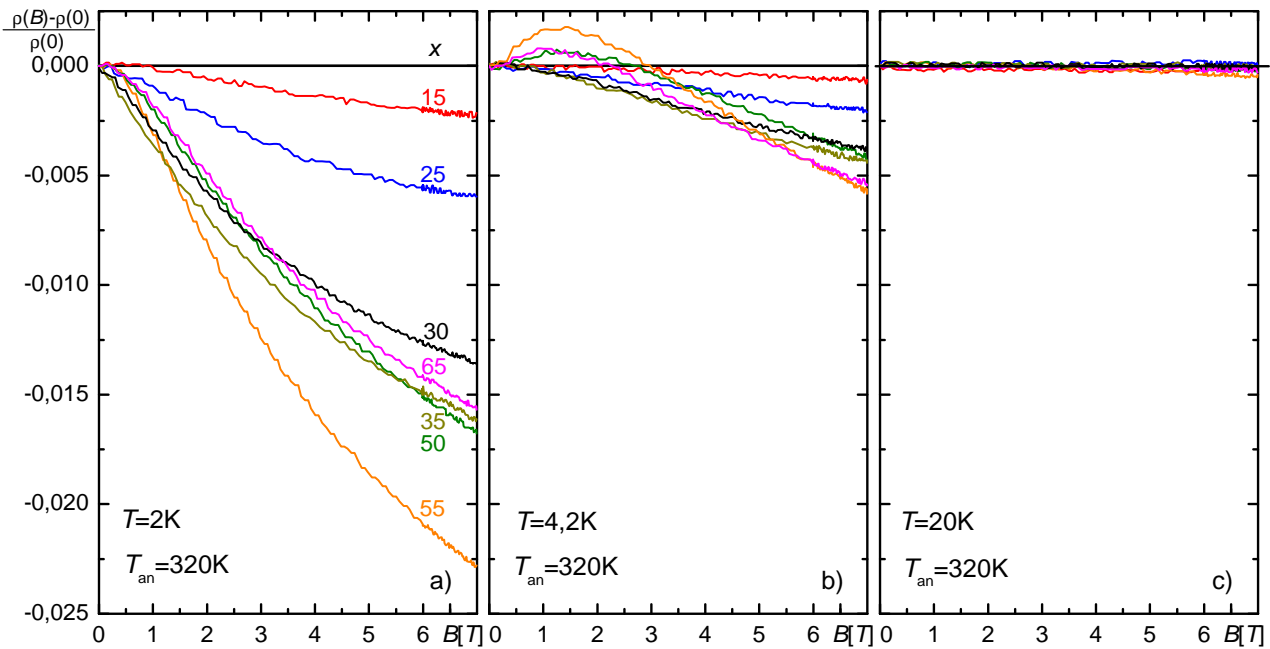
Unterhalb  $T \approx 20$  K tritt für alle  $x$  und alle Anlassstufen in  $\rho(T)$  ein großer NTC auf, der mit wachsendem  $x$  zunimmt und bei  $x = 60$  maximal ist (Abb. 4.15). Um dieses Verhalten besser untersuchen zu können, sind in Abb. 4.18a,b,c exemplarisch einige der normierten  $\rho(T)$  für  $T_{an} = 320$  K über einer logarithmischen Temperaturachse dargestellt. Aus dieser Darstellung, insbesondere durch die Daten aus [Zen11], lässt sich annehmen, dass für  $T \lesssim 10$  K der Widerstand logarithmisch von  $T$  abhängt (rote Führungslinien in Abb. 4.18). Dies ist charakteristisch für den mKE (Kap. 2.6.2), der durch das Vorhandensein der Ce-4f-Elektronen

<sup>81</sup>In der Literatur wird meist, entsprechend der Stellung von Ca im Periodensystem,  $Z_{Ca} = 2 \frac{e}{a}$  angenommen. Der nHE lässt sich für  $x_{Ca} < 50$  mit  $Z_{Ca} = 2 \frac{e}{a}$  erklären, ist also negativ und weicht für  $x_{Ca} \gtrsim 50$  zu größeren negativen Werten ab [May94, Miz83]. Dies wird mit dem Einfluss von Ca-d-Zuständen erklärt [May94].

und den Vergleich mit Literaturergebnissen zu erwarten war [Daa70, Biw01, Zen11]. Auch in *a*-Si-Ce tritt bei tiefen  $T$  eine logarithmische  $T$ -Abhängigkeit von  $\rho(T)$  auf (Abb. 4.18d,e,f), die ebenfalls dem mKE zugeschrieben wird [Biw01].

Für ein logarithmisches Verhalten existieren aber weitere Erklärungsmöglichkeiten. Hier sind u.a. der sKE (Kap. 2.7.1) [Coc75, And72], die Elektron-Elektron-Wechselwirkung (EEI) [Lee85] und schwache Lokalisierungseffekte (WL) [Ber84] zu nennen. EEI und WL würden nur im zweidimensionalen Regime logarithmisches Verhalten zeigen. Im Gegensatz zum sKE ist der mKE  $B$ -Feld-abhängig. Eine Unterscheidung kann daher mit Hilfe des MWS erfolgen.

Abbildung 4.19 zeigt dazu  $\frac{\rho(B)-\rho(0)}{\rho(0)}$  für 2 K, 4, 2 K und 20 K nach Tempern auf  $T_{\text{an}} = 320$  K. Eine merkliche  $B$ -Feld-Abhängigkeit zeigt sich nur bei 2 K bzw. 4, 2 K. Für  $T \geq 20$  K ist die  $B$ -Feld-Abhängigkeit im Rahmen des Messfehlers nicht mehr auflösbar (Abb. 4.19c). Der MWS



**Abbildung 4.19:** Magnetowiderstand bei a) 2 K, b) 4, 2 K und c) 20 K nach Anlassen auf 320 K. Die Zahlen an den Kurven in (a) geben  $x$  an. Der Farbcode ist in allen Teilbildern identisch.

ist vorwiegend negativ, was typisch für das Vorliegen des mKE ist [Sam76, Rau87, Weh92] (Kap. 2.7.2).<sup>82</sup> Die Magnetfeldabhängigkeit schließt damit auch den sKE als Grund für das logarithmische Verhalten des Widerstandes aus.

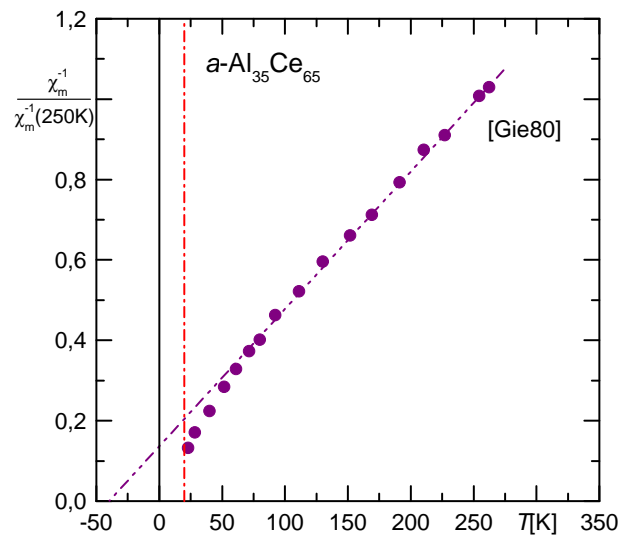
Bekräftigt wird dies durch den Vergleich mit *a*-Al-La. Da dieses System keine besetzten 4f-Zustände aufweist, sollte der mKE nicht auftreten. Tatsächlich weist *a*-Al-La, zumindest im Bereich  $x_{\text{La}} = 60 \dots 80$ , weder starke Tieftemperaturanomalien auf (Abb. 4.18b) [Tsa84, Del86, Zen11], noch zeigt sich ein negativer MWS (dafür ein positiver MWS in der gleichen Größenordnung, wie die in der vorliegenden Arbeit gemessenen) [Tsa84]. Analog zeigt auch der Vergleich von *a*-Si-Ce mit *a*-Si-La das Ausbleiben sowohl der  $(-\ln T)$ -Abhängigkeit bei tiefen  $T$  als auch der ausgeprägten  $B$ -Feld-Abhängigkeit [Biw01].

<sup>82</sup>Bei 4, 2 K tritt für kleine  $B$  im Bereich  $x = 60$  ein pos. Anteil auf (Abb. 4.19b), der bei 2 K praktisch wieder verschwunden ist. In [Zen11] wird vermutet, dass sich darin die Konkurrenz zwischen KONDO-Effekt und RKKY-Wechselwirkung äußert (Kap. 2.6.2). Für *c*-Al<sub>75</sub>Ce<sub>25</sub> wurde ein ähnliches Verhalten, jedoch für  $T \leq 1$  K beobachtet und dort mit dem Auftreten des kohärenten KONDO-Regimes in Verbindung gebracht [Rem83, Rau87]. Die dann auftretenden HF können wieder als „einfaches“ metallisches System betrachtet werden, wodurch ein positiver LORENTZ-MWS ähnlich wie für Elektronen auftritt (Kap. 2.6.2).



Sowohl die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, als auch der Vergleich mit den vorgestellten Literaturdaten zeigen also, dass der Widerstandsanstieg bei tiefen  $T$  in *a*-Al-Ce höchstwahrscheinlich auf den mKE zurückzuführen ist. Da die Steigung des linearen Bereiches in der logarithmischen Auftragung im KONDO-Fall (Abb. 4.18) ein Maß für das mittlere lokale magnetische Moment [Weh92] ist, deutet die geringere Steigung oberhalb  $x = 60$  auf dessen Verringerung hin, was wahrscheinlich mit der nicht mehr homogen vorliegenden Amorphizität für  $x > 60$  zusammenhängt (siehe dazu auch Kap. 4.5).

In *a*-Si-Ce treten für hohe Ce-Anteile und sehr tiefe  $T$  Abweichungen vom logarithmischen Verlauf auf (schwarze Pfeile in Abb. 4.18d,e,f), was, unterstützt von Suszeptibilitätsmessungen, mit einsetzendem Spinglas-Verhalten erklärt wurde [Biw01]. Übertragen auf die Messungen der vorliegenden Arbeit bedeutet dies, dass bis hinunter zur kleinsten messbaren Temperatur in keiner der untersuchten Proben makroskopische magnetische Ordnung auftrat. Zusätzlich wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit stichprobenartig Messungen des MWS (und auch des HE) nach Einkühlen der Probe im  $B$ -Feld von 7 T durchgeführt. Weder der MWS noch der HE bei 2 K zeigten jedoch Unterschiede zu den Messungen nach Nullfeldabkühlung, was ebenfalls die Vermutung stützt, dass die entsprechende Ordnungstemperatur  $T_{SG} < 2$  K sein muss. Untermauert wird auch dies durch Literaturdaten zu  $\chi_m(0, T)$  für  $x = 14; 25; 57; 89$  [Gue84, Fel80]. Demnach gilt für  $x = 57$   $T_{SG} \approx 2$  K und für  $x = 14; 25; 89$   $T_{SG} < 1$  K. Für  $x = 65$  liegen  $T$ -abhängige Messungen von  $\chi_m(0, T)$  vor (Abb. 4.20) [Gie80]. Die Extrapolation von  $\chi_m(0, T)^{-1}$  zeigt einen Schnittpunkt bei  $-40$  K, was im Sinne des CURIE-WEISS-Gesetzes auf *antiferromagnetisches* Verhalten, resp. im Amorphen auf zu erwartendes Spinglasverhalten hindeutet [Gie80].

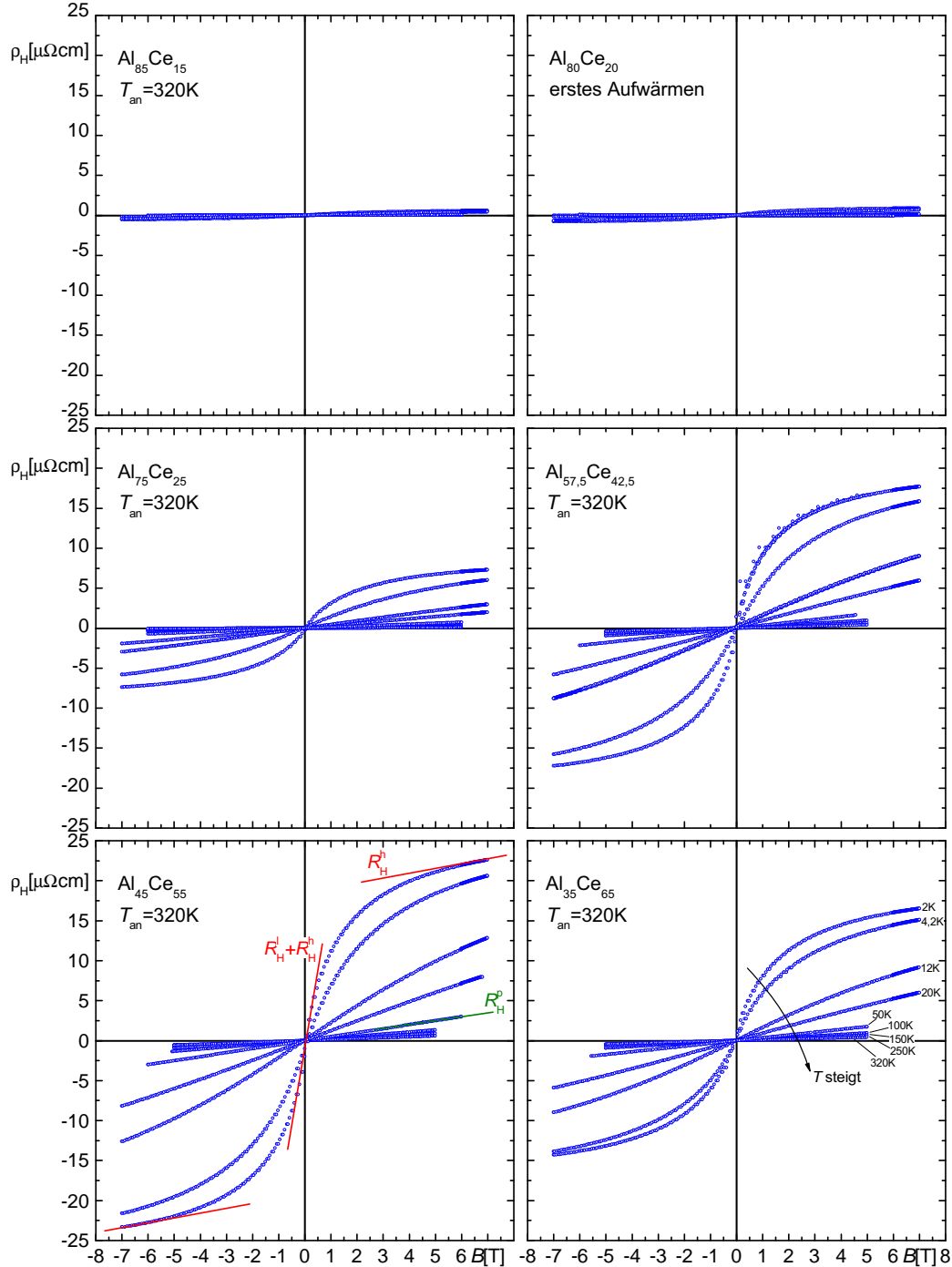


**Abbildung 4.20:** Inverse magnetische Suszeptibilität  $\chi_m(0, T)^{-1}$  normiert auf  $\chi_m(0, 250\text{K})^{-1}$  für  $x = 65$  nach [Gie80] (für die senkrechte rote strichpunktierte Linie bei 20 K siehe Kap. 4.5).

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse zum elektrischen Widerstand von *a*-Al-Ce, dass die Untergrenze für homogene Amorphizität bei  $x \approx 25$  liegt und für  $x = 60$  maximale Stabilität der *a*-Phase auftritt. Bei  $x = 60$  zeigen sich auch Maxima in  $\rho(x)$  und  $|\alpha(x)|$ . Dies würde auf die Valenzen  $Z_{Al} = 3 \frac{e}{a}$  und  $Z_{Ce} = 1 \frac{e}{a}$  und einen Stabilisierungsmechanismus wie in *a*-PE-NM-Systemen hindeuten (maximale Stabilität bei  $\bar{Z} = 1,8 \frac{e}{a}$ ). Im Widerspruch dazu steht die für die Beschreibung der Lage der  $K_{pe}$  notwendige Valenz  $\bar{Z} = 1,5 \frac{e}{a}$  (Kap. 4.2). Dies bestätigt die Vermutungen aus Kap. 4.1, wonach die Korrelation von strukturellen und elektronischen Eigenschaften in den *a*-Al-TM-Systemen, speziell mit ETM, komplex ist und möglicherweise keinem einfachen Schema folgt. Des Weiteren scheint der Widerstand bei tiefen Temperaturen vom mKE dominiert zu sein. Anzeichen für magnetische Ordnung lassen sich bis hinunter zu 2 K mit Hilfe der Widerstandsmessungen an den Proben der vorliegenden Arbeit nicht beobachten, jedoch ergeben sich aus Literaturdaten Hinweise auf Spinglasverhalten für  $T < 2$  K. Auch für den Tieftemperatur- und Magnetowiderstand scheint  $x \approx 60$  eine herausgehobene Stellung einzunehmen, worauf im Rahmen des HE (Kap. 4.5) nochmals eingegangen wird.

### 4.5 HALL-Effekt von $\alpha$ -Al-Ce

Nachfolgend sollen die Ergebnisse zum HALL-Effekt dargestellt und diskutiert werden. Es soll dabei auf eine Trennung und Interpretation der beitragenden Anteile hingearbeitet werden. Der Einfluss des Temperns auf den HE soll erst am Kapitelende diskutiert werden, nachdem



**Abbildung 4.21:** Spezifische HALL-Widerstände  $\rho_H(B, T)$  für  $T_{\text{an}} = 320 \text{ K}$  exemplarisch für einige Zusammensetzungen (für  $x = 20$  sind die Ergebnisse des irreversiblen Bereichs dargestellt) nach Korrektur bzgl. des Versatzes der HALL-Spannungs-Kontakte (Anh. A). Alle Darstellungen sind identisch skaliert. Für  $x = 55$  sind die Tangenten zur Bestimmung des Niedrig- und Hochfeldanteils für  $T \leq 20 \text{ K}$  (rot) bzw. des Anstiegs für  $T > 20 \text{ K}$  (grün) dargestellt (Erklärung der Unterscheidung im Text).



mehr Klarheit über diese Anteile erlangt wurde. Die Diskussion kann dabei in weiten Teilen nur qualitativ und im Vergleich mit verwandten Systemen erfolgen. Dies ist einerseits dem Fehlen einer konsistenten Theorie für den HE amorpher f-Elektronensysteme und andererseits der mangelnden Kenntnis der magnetischen Suszeptibilität  $\chi_m(B, T)$  der Proben geschuldet.

Abbildung 4.21 zeigt zunächst exemplarisch einige Ergebnisse der HE-Messungen ( $\rho_H(B)$ ), um einen Eindruck von der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit zu geben. Deutlich ist zu erkennen, dass bei tiefen  $T$  ein S-förmiger Verlauf auftritt, der sich mit steigender Temperatur abschwächt und schließlich in ein lineares  $\rho_H(B)$  übergeht. Weiterhin ist die starke Konzentrationsabhängigkeit dieses Verhaltens zu erkennen. Bei keiner Probe tritt Hysterese auf. Der Anstieg bei kleinen  $B$  geht immer stetig in den Anstieg bei großen  $B$  über, wird aber nie konstant. Es tritt also keine wohldefinierte Sättigungsmagnetisierung auf. Wie bereits in Kap. 4.4.4 gefolgert, zeigt sich damit auch hier, dass bis hinunter zur tiefsten messbaren Temperatur von 2 K keine makroskopische magnetische Ordnung auftritt. Oberhalb einer magnetischen Ordnungstemperatur sollte aber paramagnetisches Verhalten auftreten, was sich durch ein  $B$ -unabhängiges  $\chi_m(T)$  äußert, wodurch  $\rho_H$  linear von  $B$  abhängen sollte (Kap. 2.7.2). Da dies im vorliegenden Fall erst oberhalb  $T = 20$  K beobachtet wird, muss im Zwischenbereich ein zusätzlicher Effekt für die S-förmig gekrümmten  $\rho_H(B)$  verantwortlich sein. In der weiteren Diskussion soll daher zwischen dem HE für  $T \leq 20$  K und dem für  $T > 20$  K unterschieden werden. Diese Unterscheidung ist in  $T$ -abhängigen Darstellungen des vorliegenden Abschnitts durch eine senkrechte rote strichpunktierte Linie bei 20 K gekennzeichnet.

#### 4.5.1 HALL-Effekt bei $T \leq 20$ K

Das Auftreten gekrümmter  $\rho_H(B)$ -Kurven im  $T$ -Bereich zwischen magnetischer Ordnung und rein paramagnetischem Verhalten wurde in der Literatur bereits in anderen Systemen wie z.B.  $\alpha$ -Fe-Mn-P-C *oberhalb*<sup>83</sup> der CURIE-Temperatur  $T_C$  [Hei89] beschrieben und mit der Bildung von geordneten *Clustern* magnetischer Momente begründet, die in der paramagnetischen Matrix oberhalb der Ordnungstemperatur existieren und eine feldabhängige Suszeptibilität aufweisen. Es wird angenommen, dass diese Cluster mit steigender Temperatur verschwinden und ihr Beitrag zu  $\chi_m(B, T)$  sinkt.

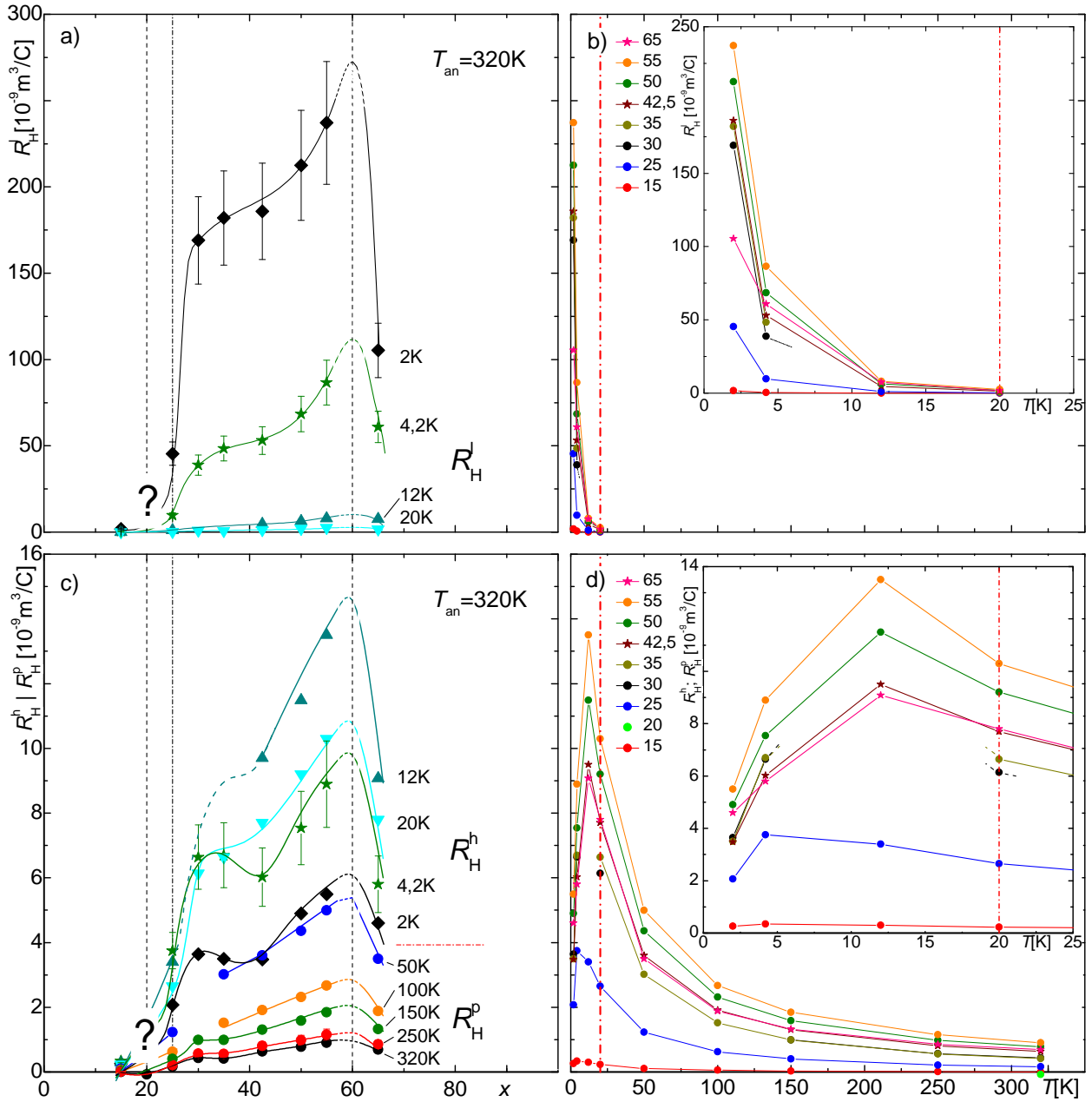
Nach Kap. 2.7.2 kann bei Abwesenheit magnetischer Ordnung keine Trennung in  $R_a$  und  $R_0$  vorgenommen werden, da auch für hohe  $B$   $R_H$  nicht allein mit  $R_0$  zu identifizieren ist. Trotzdem soll im Folgenden eine Trennung durchgeführt und der aus dem Anstieg in der Nähe des Maximalfeldes 7 T erhaltene Koeffizient  $R_H^h$  als *Hochfeldanteil* und entsprechend der in der Nähe von  $B = 0$  T als *Niedrigfeldanteil* bezeichnet werden. Der Koeffizient im Niedrigfeldfall  $R_H^l$  ergibt sich dabei als Differenz<sup>84</sup> des Anstieges bei  $B = 0$  und  $R_H^h$ .

In Abb. 4.22a,b ist der **Niedrigfeldanteil**  $R_H^l$  von  $\alpha$ -Al-Ce als Funktion von  $x$  bzw.  $T$  nach dem Anlassen auf  $T_{an} = 320$  K dargestellt. Die Werte sind ausnahmslos positiv und übertreffen die  $R_H^l$  von  $c$ -Al-Ce, welche bereits als außerordentlich hoch angesehen werden [Fer87, Slu04], bei weitem (Abb. 4.23a,b).<sup>85</sup> Weiterhin sinkt  $R_H^l$  rapide mit steigendem  $T$  und ist für  $T > 20$  K nicht mehr messbar.

<sup>83</sup>Unterhalb  $T_C$  tritt in  $\alpha$ -Fe-Mn-P-C tatsächlich das für ferromagnetisch ordnende Proben typische „scharfe“ Abknicken der  $\rho_H(B)$ -Kurven bei der Sättigungsmagnetisierung auf [Hei89].

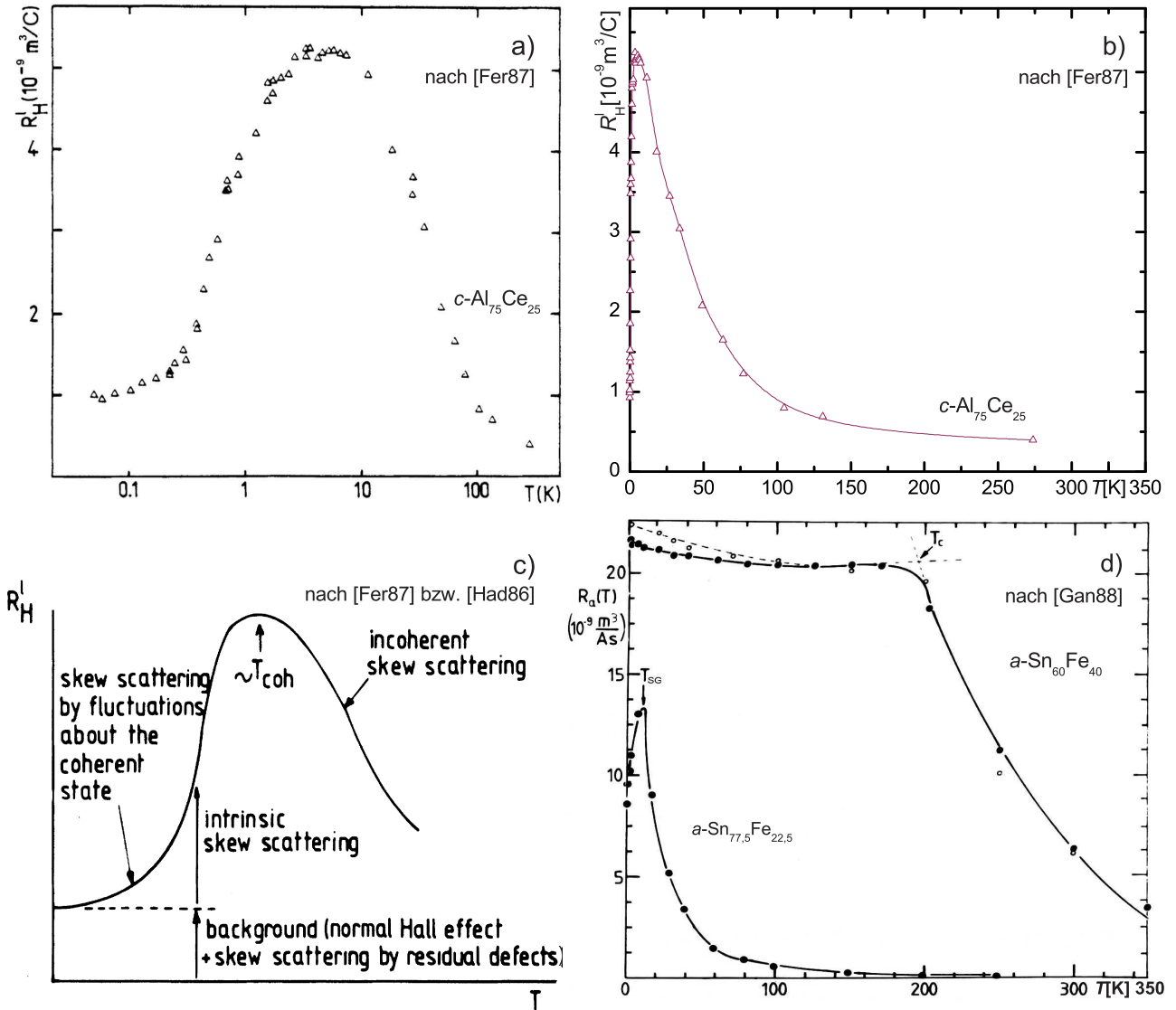
<sup>84</sup>In Analogie zur Trennung von  $R_a$  und  $R_0$  im ordnenden Falle (Kap. 2.7.2), wurde auch in der vorliegenden Arbeit der Anstieg bei hohen  $B$  vom Anstieg bei kleinen  $B$  subtrahiert, um  $R_H^l$  zu erhalten. Da  $R_H^h$  viel kleiner als  $R_H^l$  ist, hat dies praktisch keine Auswirkungen.

<sup>85</sup>In der Literatur werden die Anteile des HE meist nicht getrennt betrachtet. Oft wird der *initial-slope*-HE angegeben, der bei gekrümmten  $\rho_H(B)$ -Kurven oberhalb der Ordnungstemperatur in etwa  $R_H^l$  entspricht.



**Abbildung 4.22:** a,b)  $R_H^l$  bzw. c,d)  $R_H^h$  und  $R_H^p$  als Funktion von  $x$  bzw.  $T$  nach dem Anlassen auf  $T_{\text{an}} = 320 \text{ K}$ . Die Einsätze in (b,d) zeigen den Tieftemperaturbereich vergrößert. Für die in (a,c) eingezeichneten Fehlerbalken siehe Anh. B. Die übrigen Linien dienen der optischen Führung. Die fehlenden Daten für  $x \approx 30$  bei  $T = 12 \text{ K}$  in (c) wurden durch eine gestrichelte Linie ergänzt, die das prinzipielle Verhalten für andere Anlassenstufen wiedergibt.

Qualitativ vergleichbar, wenn auch eine Größenordnung kleiner als  $R_H^l$  in  $\alpha\text{-Al-Ce}$ , ist  $R_a$  in  $\alpha\text{-Sn-Fe}$  (Abb. 4.23d) [Gan88]. Es wird auch in diesem System ein steiler Abfall mit steigendem  $T$  gefunden, jedoch ist  $R_a$  konzentrationsabhängig bis über Raumtemperatur hinaus messbar. Zudem wurden in  $\alpha\text{-Sn-Fe}$  unterschiedliches Verhalten in Zusammenhang mit verschiedenen magnetischen Ordnungsphänomenen gefunden. Während z.B.  $\alpha\text{-Sn}_{77.5}\text{Fe}_{22.5}$  Spinglasverhalten mit einem Maximum von  $R_a$  bei  $T_{\text{SG}}$  zeigt, ist  $\alpha\text{-Sn}_{60}\text{Fe}_{40}$  ferromagnetisch (Abb. 4.23d). Ebenso tritt in  $\alpha\text{-Al-Mn}$  neben dem steilen Abfall mit steigendem  $T$  in  $R_a$  ein Abknicken bzw. ein Maximum bei  $T \lesssim 8 \text{ K}$  auf, was ebenfalls mit Spinglasverhalten erklärt wurde [Dec01]. Dass



**Abbildung 4.23:** Niedrigfeld-HALL-Effekt in verschiedenen Systemen: **a)**  $c\text{-Al}_{75}\text{Ce}_{25}$  über log.  $T$ -Achse (nach [Fer87]), **b)**  $c\text{-Al}_{75}\text{Ce}_{25}$  über lin.  $T$ -Achse (nach [Fer87]), **c)** Interpretationschema für den HALL-Effekt in HF-Systemen über log.  $T$ -Achse (nach [Fer87] bzw. [Had86]) und **d)**  $a\text{-Sn-Fe}$  für zwei repräsentative Zusammensetzungen ( $a\text{-Sn}_{77,5}\text{Fe}_{22,5}$  zeigt Spinglasverhalten mit der Spinglastemperatur  $T_{SG}$ ,  $a\text{-Sn}_{60}\text{Fe}_{40}$  zeigt ferromagnetisches Verhalten mit der CURIE-Temperatur  $T_C$ ) (nach [Gan88], dort als anomaler Anteil  $R_a$  behandelt).

für  $\alpha\text{-Al-Ce}$  kein Maximum in  $R_H^l(T)$  auftritt, bestätigt erneut, dass innerhalb des in der vorliegenden Arbeit experimentell zugänglichen Temperaturbereiches keine makroskopische magnetische Ordnung, speziell Spinglasverhalten, auftritt.

Zumindest für kristalline Ce-Systeme bzw. allg. Systeme mit f-Elektronen kann auch einsetzendes HF-Verhalten zu einem Maximum bei tiefen  $T$  führen (Abb. 4.23a,b,c). Der Grund für das äußerst komplexe Verhalten dieser Systeme wird in skew-scattering-Effekten verschiedenen Ursprungs gesehen, die aus dem Vorhandensein lokalisierter f-Elektronen resultieren (Abb. 4.23c) [Fer73, Ram85, Col85, Had86, Lev88, Slu04].

Da  $R_H^l$  im Sinne eines aHE ein Produkt aus  $R_s$  und  $\chi_m$  repräsentiert, muss die Interpretation zweigeteilt erfolgen. Geht man auch im amorphen Fall davon aus, dass  $R_s$  von skew-scattering-Effekten aufgrund der lokalisierten Ce-4f-Elektronen dominiert wird, können die besonders

hohen  $R_H^l$ , zumindest qualitativ, folgendermaßen erklärt werden: nach Kap. 2.7.2 ist die Stärke von skew-scattering von den Streuraten der zugrundeliegenden Streueffekte abhängig. Diese und damit auch  $R_s$  und  $R_H^l$  sollten durch die in der  $a$ -Phase vorliegende Unordnung größer als in der  $c$ -Phase sein [Hur72, Ber76].

Leider ist die  $T$ -Abhängigkeit von  $R_s$  unbekannt. Die Temperaturabhängigkeit von  $R_H^l$  wird jedoch meist  $\chi_m(T)$  zugeschrieben. Der steile Abfall mit steigendem  $T$  (Abb. 4.22b) kann daher in einem CURIE-WEISS-artigen Verhalten begründet sein [Hei89]. Weiterhin ist auch  $\chi_m$  im amorphen Fall viel größer als im kristallinen (für  $x = 25$  bei 2 K etwa um den Faktor 6 [Fel80]). Sowohl  $R_s$  als auch  $\chi_m$  scheinen daher im Amorphen für die hohen  $R_H^l$  verantwortlich zu sein.

Mit wachsendem  $x$  steigt  $R_H^l$  zunächst stark, für  $x > 25$  dann viel schwächer an. Für  $x = 60$  zeigt sich ein Maximum, gefolgt von einem starken Absinken. Dieses Verhalten ähnelt stark der  $x$ -Abhängigkeit von  $T_X$  (Abb. 4.14), was aus den oben gemachten Aussagen zu  $R_s$  bzw.  $\chi_m$  und deren Abhängigkeit von der Amorphizität verständlich wird. Gleichzeitig bestätigt dies die Festlegung der Untergrenze für homogene Amorphizität bei  $x = 25$ . Ob bei kleinen  $x$  zusätzlich ein Abbau magnetischer Momente durch die „Füllung von Ce-5d-Zuständen“ im Rahmen des HM Einfluss auf  $R_H^l$  besitzt (Kap. 2.4), kann nicht entschieden werden. Die vergleichsweise schwache Zunahme von  $R_H^l$  im Bereich  $25 < x \leq 60$  lässt sich im Wesentlichen durch die Auswirkungen der Zunahme magnetischer Momente mit steigendem Ce-Anteil verstehen. Die Schulter bei  $x = 25 \dots 30$  und das Maximum bei  $x = 60$  spiegeln also nicht besondere magnetische Eigenschaften bei diesen Zusammensetzungen wider, sondern weisen lediglich darauf hin, dass für  $x \lesssim 25$  und  $x > 60$  die  $a$ -Phase in Al-Ce instabil ist. Analog erklärt dies möglicherweise auch die maximale Ausprägung des mKE bei  $x = 60$  (Kap. 4.4.4).

In Abb. 4.22c,d ist der **Hochfeldanteil**  $R_H^h$  dargestellt.  $R_H^h$  ist zwar ca. 20-fach kleiner als  $R_H^l$ , aber im gesamten amorphen Bereich bis zu drei Größenordnungen größer als  $R_0^{31,th}$  und positiv. In Abhängigkeit von  $T$  tritt für alle  $x$  zwischen 4,2 K und 20 K ein Maximum in  $R_H^h$  auf (Abb. 4.22d). Diese Eigenschaften unterstützen die Vermutung, dass es sich beim Hochfeldanteil nicht um den nHE handelt.

Konzentrationsabhängig zeigt sich, ähnlich wie für  $R_H^l$ , für alle  $T$  zunächst ein starker und für  $x > 25$  ein schwächerer Anstieg<sup>86</sup> und ebenfalls ein Maximum bei  $x = 60$  dem ein starkes Absinken von  $R_H^h$  folgt. Die weitere Diskussion von  $R_H^h$  soll im folgenden Abschnitt gemeinsam mit dem HE für  $T > 20$  K erfolgen.

#### 4.5.2 HALL-Effekt bei $T > 20$ K

Die linearen  $\rho_H(B)$  für  $T > 20$  K (Abb. 4.21) sind typisch für den paramagnetischen Fall. Die magnetischen Cluster, die als Ursache für den gekrümmten Verlauf  $T \leq 20$  K in Frage kommen, sind nicht mehr vorhanden, d.h. die zugehörige Suszeptibilität spielt keine Rolle mehr. Die entsprechenden  $B$ -unabhängigen Anstiege von  $\rho_H(B)$  sollen mit  $R_H^p$  bezeichnet werden und sind zusammen mit  $R_H^h$  in Abb. 4.22c,d eingetragen.  $R_H^p$  liegt in etwa in der gleichen Größenordnung wie  $R_H^h$ .

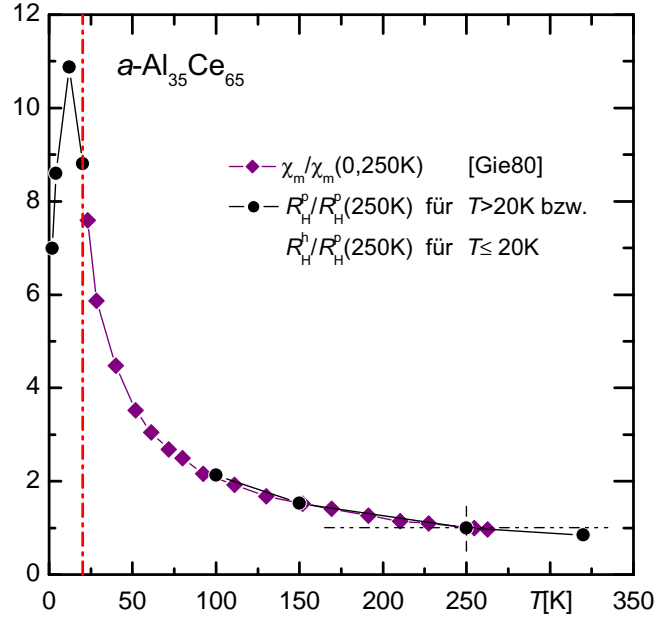
Wie in Kap. 2.7.2 gezeigt, bedeutet ein lineares  $\rho_H(B)$  nicht, dass kein aHE mehr vorhanden ist. Dies wird im vorliegenden Falle durch die sehr hohen  $R_H^p$  (bis zu drei Größenordnungen höher als  $R_0$  in PE-NM-Systemen [Häu92], Abb. 4.22c) und vor allem durch deren starke  $T$ -Abhängigkeit (Abb. 4.22d) deutlich. Für  $T > 20$  K sinkt  $R_H^p$  mit steigender Temperatur

<sup>86</sup>Dass für einige  $T$  bei  $x \approx 30$  ein Maximum auftritt, ist wahrscheinlich ein Artefakt, welches bei der Trennung der Anteile entsteht.

monoton. Ein ebenfalls monotones Abfallen ist für  $\chi_m(0, T)$  für  $\alpha$ -Al-Ce aus der Literatur bekannt [Gie80, Zen11] und typisch für ein CURIE-WEISS-Verhalten paramagnetischer Stoffe. In Abb. 4.24 ist  $\chi_m(0, T)$  für  $x = 65$  aus [Gie80] normiert auf den Wert bei 250 K gezeigt. Gleichzeitig ist  $R_H^p(T)$  für  $x = 65$  ( $T_{\text{an}} = 320$  K) ebenfalls normiert auf den Wert bei 250 K dargestellt. Es zeigt sich exzellente Übereinstimmung. Bei  $R_H^p$  handelt es sich also höchstwahrscheinlich um einen anomalen Anteil, dessen Temperaturabhängigkeit in erster Linie auf die Temperaturabhängigkeit von  $\chi_m$  zurückzuführen ist. Dies bedeutet auch, dass der Anteil von  $R_0$  an  $R_H^p$  unbedeutend sein muss (Größenordnung entsprechend  $R_0^{3|1, \text{th}}$ ) und dass  $R_0$  und  $R_s$  im wesentlichen temperaturunabhängig sein müssen.

Mit dem Wissen um den anomalen Charakter von  $R_H^p$  ergibt sich nun auch eine Erklärung für das Maximum von  $R_H^h(T)$  in Abb. 4.22d bzw. Abb. 4.24: nach Kap. 2.7.2 ist im magnetisch ordnenden Falle  $R_H^h$  mit  $R_0$  gleichzusetzen. Wird  $T$  nun über die Ordnungstemperatur erhöht, treten übergangsweise S-förmige  $\rho_H(B)$  auf, wobei  $R_H^h$  mehr und mehr anomalen Charakter enthält und gegenüber  $R_0$  ansteigt. Mit weiter steigendem  $T$  geht  $R_H^h$  in  $R_H^p$  über, welches ebenfalls maßgebend vom aHE bestimmt ist. Wegen des CURIE-WEISS-Verhaltens von  $\chi_m(0, T)$  sinkt aber  $R_H^p$  mit weiter steigendem  $T$  wieder.

Die Konzentrationsabhängigkeit von  $R_H^p$  ist vergleichbar mit der von  $R_H^h$ . Da, wie sich gezeigt hat,  $R_H^p$  ebenfalls maßgeblich anomalen Ursprungs ist, kann die  $x$ -Abhängigkeit von  $R_H^l$  analog zu  $R_H^h$  bzw.  $R_H^p$  erklärt werden. Die besonders niedrigen  $R_H^p$  für die Probe mit  $x = 20$ , deren Beugungsbild auf deutliche polykristalline Anteile hindeutet (Abb. 4.6), lassen sich nun ebenfalls mit den geringeren  $R_s$  und  $\chi_m$  im kristallinen Falle erklären, wodurch  $R_H^p$  näher an  $R_0$  liegt. Dass für hohe  $T$  negative  $R_H^p$  für diese Probe auftreten, bedeutet aber nicht, dass auch im Amorphen  $R_0$  negativ sein muss.



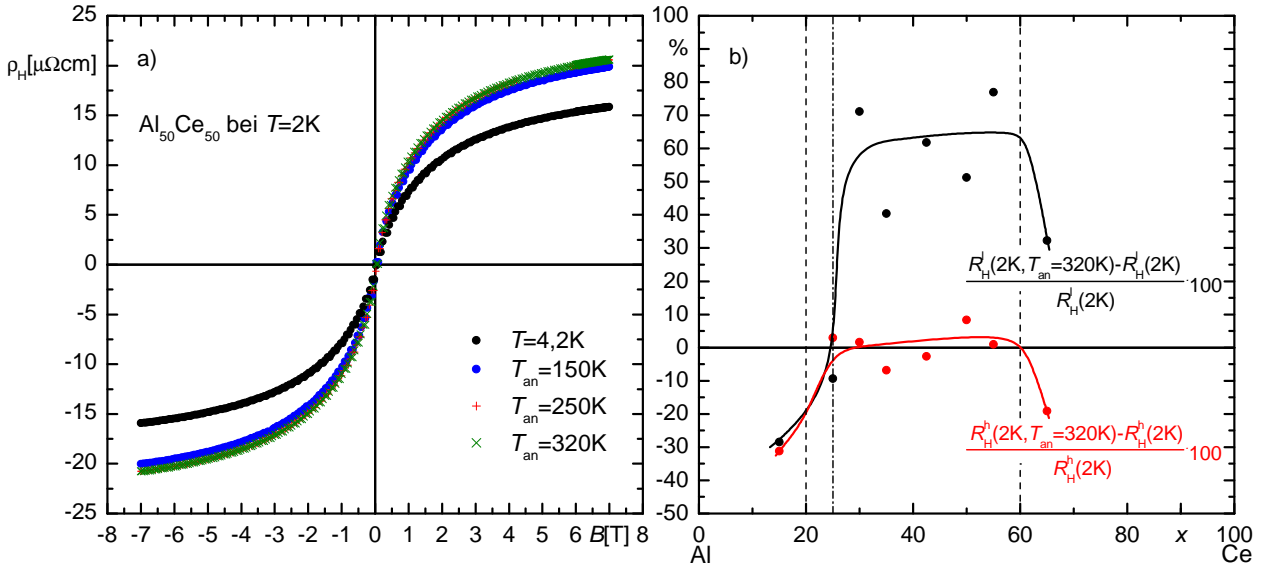
**Abbildung 4.24:**  $R_H^h$  bzw.  $R_H^p$  nach Anlassen auf  $T_{\text{an}} = 320$  K bzw.  $\chi_m(0, T)$  nach [Gie80] für  $x = 65$  jeweils normiert auf den Wert bei 250 K.

### 4.5.3 Temperaturabhängigkeit des HALL-Effektes

Abbildung 4.25a zeigt, exemplarisch für  $x = 50$ , die Änderungen, die durch das Anlassen der Probe entstehen. Für  $T_{\text{an}} > 150$  K treten nur noch geringfügige Veränderungen auf. Nützlich zur weiteren Aufklärung wären in-situ-Strukturuntersuchungen, um zu sehen, welche strukturellen Veränderungen damit korreliert sind.<sup>87</sup>

Abbildung 4.25b zeigt die prozentuale Änderung von  $R_H^l$  (schwarz) und  $R_H^h$  (rot) bei  $T = 2$  K durch Anlassen auf  $T_{\text{an}} = 320$  K als Funktion der Konzentration. Während sich für  $R_H^l$  fast im gesamten Konzentrationsbereich eine Erhöhung durch Tempern zeigt, weist  $R_H^h$  kaum Veränderungen auf. Wenn  $R_H^l$  tatsächlich magnetischen Clustern zuzuschreiben ist, kann vermutet

<sup>87</sup>Ob auch hier eine eventuelle Oxidation eine Rolle spielt, muss ungeklärt bleiben (nichtstöchiometrisches  $\text{CeO}_2$  ist ebenfalls paramagnetisch [Fer10]). Ungewöhnlich wäre in diesem Fall, dass eine Oxidation bis 150 K einen Einfluss hätte, für höhere Anlassstufen, aber nicht mehr.



**Abbildung 4.25:** a)  $\rho_H(B)$  bei 2 K als Funktion von  $T_{\text{an}}$  für  $x = 50$ . Die Werte für  $T_{\text{an}} = 250\text{ K}$  und  $T_{\text{an}} = 320\text{ K}$  liegen aufeinander. b) Prozentuale Änderung von  $R_H^l$  (schwarz) und  $R_H^h$  (rot) bei  $T = 2\text{ K}$  durch Anlassen auf  $T_{\text{an}} = 320\text{ K}$  als Funktion von  $x$ .

werden, dass das Tempern zu einer strukturellen Umordnung führt, die die Bildung derartiger Cluster fördert. Dass dies energetisch vorteilhaft ist, lässt sich zwar vermuten, die genaue Korrelation zwischen Struktur und magnetischen Eigenschaften kann jedoch nicht ohne weiteres geklärt werden. Dass  $R_H^h$  bei  $T = 2\text{ K}$  fast unabhängig von  $T_{\text{an}}$  ist, lässt sich mit der oben erwähnten Nähe zum magnetisch geordneten Falle erklären. Bei  $T = 2\text{ K}$  liegt  $R_H^h$  daher relativ nahe an  $R_0$ , welches nur wenig  $T$ -abhängig sein sollte. Auch bei der Temperaturabhängigkeit verhalten sich die Proben außerhalb des homogen amorphen Bereiches abweichend von den Proben innerhalb. Eine genaue Analyse wird aber dadurch erschwert, dass nicht entschieden werden kann, ob die Veränderungen auf  $R_s$  oder  $\chi_m$  zurückzuführen sind.

Zum HALL-Effekt in  $a\text{-Al-Ce}$  lässt sich abschließend sagen, dass er im gesamten  $x$ -,  $T$ - und  $B$ -Bereich hauptsächlich von anomalen Anteilen verschiedenen Ursprungs dominiert ist, die wahrscheinlich aus dem Vorhandensein der lokalisierten Ce-4f-Elektronen resultieren und zu sehr hohen  $R_H$  führen. Bei  $T \leq 20\text{ K}$  treten möglicherweise magnetisch geordnete Cluster innerhalb einer paramagnetischen Matrix auf. Makroskopische magnetische Ordnung tritt aber, wie bereits aus den Ergebnissen zum MWS gefolgert, bis hinunter zu  $2\text{ K}$  nicht auf. Aus der  $T$ -Abhängigkeit des HE kann aber das Auftreten dieser für  $T \leq 2\text{ K}$  erwartet werden. Oberhalb von etwa  $20\text{ K}$  wird der HE von einem paramagnetischen anomalen Anteil dominiert, wobei die entsprechende Suszeptibilität einem CURIE-WEISS-Verhalten folgt. Zum normalen Anteil kann nur bemerkt werden, dass er wahrscheinlich in der Größenordnung von  $R_0^{3|1,\text{th}}$ , d.h.  $10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}$ , liegt. Der starke Anstieg aller  $R_H$ -Anteile für  $x \gtrsim 25$ , bzw. das starke Absinken für  $x > 60$  kann mit dem Grad der Amorphizität begründet werden und geht damit konform mit den Ergebnissen zur thermischen Stabilität (Kap. 4.4.1). Für eine quantitative Analyse ist aber die Kenntnis von  $\chi_m(B, T)$  über den gesamten Konzentrationsbereich nötig. Dies gilt auch für andere Systeme bei denen eine Verringerung des aHE als Absättigung ungepaarter Spins im Rahmen des HM interpretiert wurde [Bar06, Dec01, Mad00]. Eine Neuinterpretation von HE-Daten aus früheren Arbeiten erscheint auch dann notwendig, wenn  $R_H^h$  bzw.  $R_H^p$  als „ $R_0(T)$ “ im Rahmen der Spektralleitfähigkeit diskutiert wurden [Mad00, Dec01, Bar06].



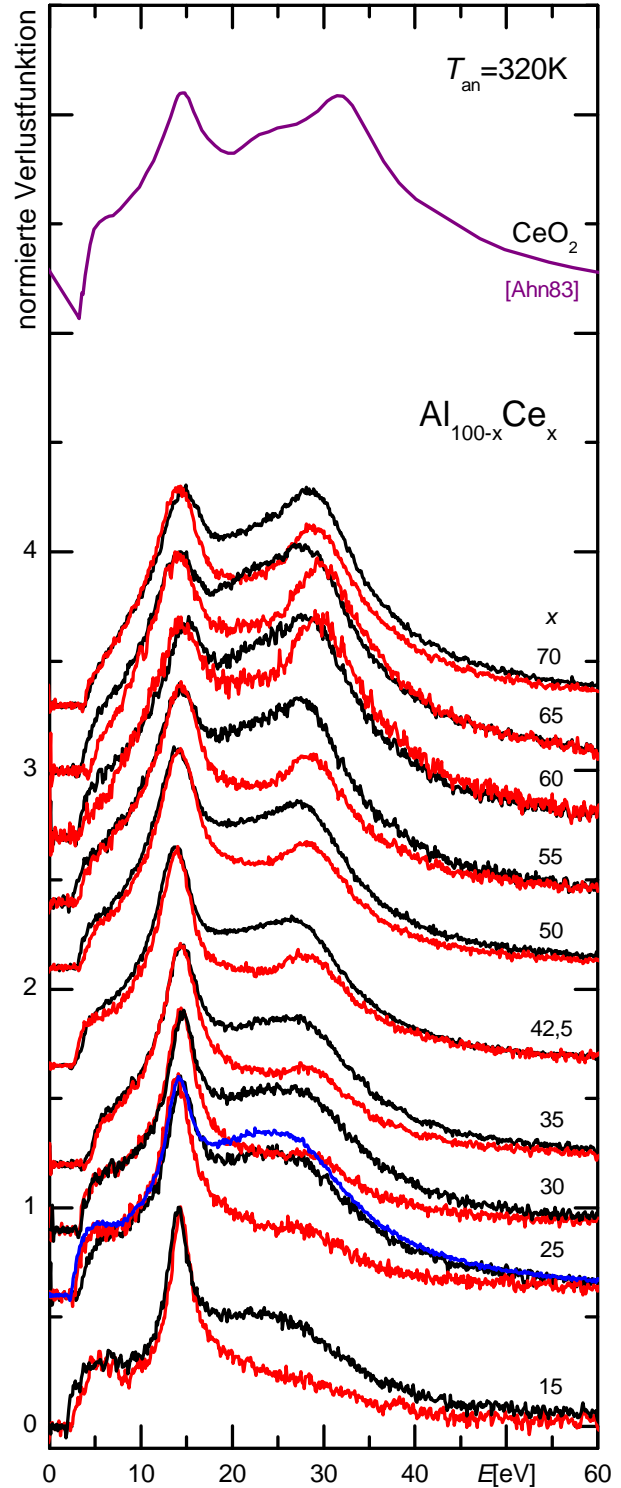
## 4.6 Plasmaresonanz von $\alpha$ -Al-Ce

In Abb. 4.26 sind die gemessenen Elektronenenergieverlustspektren, die bei verschwindendem Impulsübertrag erhalten wurden, nach Abzug des Primärstrahlmaximums und Korrektur hinsichtlich Mehrfachstreuung dargestellt. Die schwarzen Kurven stammen von den auf C aufgedampften Proben. Die Messergebnisse der freitragenden Proben sind rot dargestellt. Das Maximum bei einem Energieverlust  $\approx 14$  eV wird als von Volumenplasmonen verursacht interpretiert. Im Vergleich zu anderen  $\alpha$ -Al-TM-Systemen sind diese Maxima weit weniger dominant (vgl. z.B. [Mül07]). Die Kurven sind jeweils auf diesen Maximalwert normiert.

Die Verlustspektren zeigen weitere Maxima bei  $\approx 20$  eV und bei  $\approx 25 \dots 30$  eV. Da insbesondere letzteres auch bei den freitragenden Proben auftritt, kann es nicht auf die Plasmaresonanz von C (bei  $\approx 23,6$  eV [Rae80]) zurückgeführt werden. Auf mögliche Erklärungen soll weiter unten nochmals eingegangen werden.

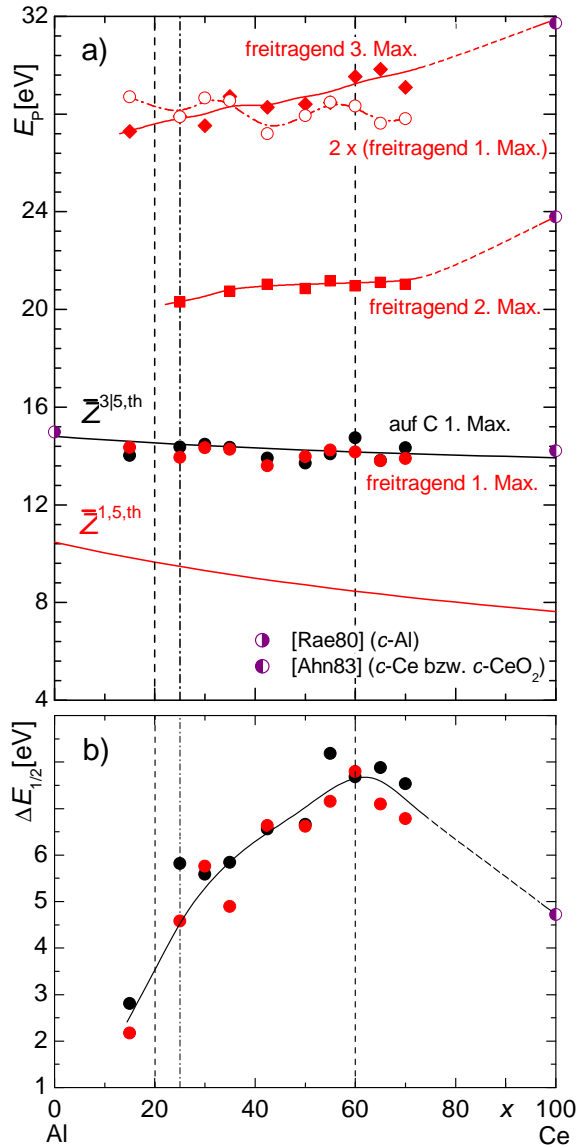
Aus den Spektren wurden durch das Anpassen von LORENTZ-Kurven sowohl die Positionen der Maxima als auch deren Halbwertsbreiten  $\Delta E_{1/2}$  ermittelt und in Abb. 4.27 als Funktion von  $x$  dargestellt. Des Weiteren sind in Abb. 4.27a Modellkurven für  $E_P$  nach Gl. (2.33) entsprechend  $\bar{Z}^{3|5,th}$ ,  $\bar{Z}^{3|1,th}$  und  $\bar{Z}^{1,5,th}$  eingezeichnet.

Aus Abb. 4.27 geht hervor, dass sich auch  $\alpha$ -Al-Ce in die vorgestellte Systematik einordnen lässt, wonach die TM mit einer Valenz von  $5\frac{e}{a}$  unter Annahme von  $\bar{n}_0^{th}$  auftreten (Abbn. 4.1e/4.2e). Ebenfalls vergleichbar zu den  $\alpha$ -Al-3d-TM-Systemen steigen die Halbwertsbreiten in  $\alpha$ -Al-Ce mit wachsendem  $x$  zunächst an. Während jedoch für  $\alpha$ -Al-(Sc,Y), den einzigen Systemen bei denen für solch hohe  $x_{TM}$  derartige Daten vorliegen, ein praktisch monotonen Ansteigen von  $\Delta E_{1/2}$  über  $x_{Sc,Y} = 60$  hinaus beobachtet wird [Mül07a, Ple10a], zeigt sich in  $\alpha$ -Al-Ce ein Maximum bei  $x = 60$ . Unter der Annahme, dass in  $c$ -Al-Ce geringere  $\Delta E_{1/2}$  auftreten, unterstützt



**Abbildung 4.26:** Normierte Elektronenenergieverlustspektren von  $\alpha$ -Al-Ce (**rot**: freitragend; **schwarz**: auf C; **blau**: auf C, 36 h der Umgebungsluft ausgesetzt) und  $\text{CeO}_2$ . Die Zahlen an den Kurven entsprechen  $x$ . Die Kurven sind entsprechend  $x$  auf der Ordinate nach oben verschoben. Das Spektrum für  $\text{CeO}_2$  befindet sich an der Position für  $x = 100$ .

dies die Vermutung, dass kristalline Anteile in den Al-Ce-Proben der vorliegenden Arbeit für  $x > 60$  auftreten. Zu dieser Annahme passt, dass die in Al-Ce gefundene Abnahme von  $T_X$  für  $x_{TM} > 60$  in Al-(Sc,Y) nicht auftritt [Mül07, Ple10] (Abb. 4.17).<sup>88</sup>



**Abbildung 4.27:** a) Positionen der Verlustmaxima und theoretische Annahmen und b) Halbwertsbreiten des jeweils 1. Verlustmaximums als Funktion von  $x$ .

Halbwertsbreite  $\Delta E_{1/2}$ , denn die genannten Übergänge kommen gleichzeitig als Dämpfungsmechanismen in Frage. Eine Möglichkeit dafür wären Anregungen in unbesetzte d-Zustände [Stu82]. Der Anstieg von  $\Delta E_{1/2}$  mit steigendem  $x_{TM}$  könnte so z.B. durch die mit Zunahme der TM-Konzentration zunehmende Zahl unbesetzter d-Zustände, die als Endzustände für Übergänge dienen, erklärt werden. Eine andere Möglichkeit wären Anregungen vom d-Band auf Energien oberhalb  $E_F$ . Treten mehrere Energieverluste benachbart auf, wird eine Verschiebung dieser oft in Form einer gegenseitigen „Abstoßung“ beobachtet [Ege86]. Eine Plasmaresonanz könnte so durch in der Nähe liegende Verlustmaxima verschoben werden, die durch Bandübergänge verursacht werden.

Der Ursprung des zweiten Maximums ist unklar, jedoch tritt es in den Verlustspektrum vieler  $a$ -Al-TM-Systeme auf. Die Extrapolation der Positionen des dritten Maximum führt auf das dritte Maximum von  $CeO_2$  und könnte so den in den vorherigen Abschnitten vermuteten Einfluss der Oxidation widerspiegeln. Für diese Interpretation spricht auch das Anwachsen dieses Maximums bei längerem Kontakt zur Umgebungsluft (blaue Kurve in Abb. 4.26). Zwar läge auch der Energieverlust durch doppelte Plasmonenanregung im selben Bereich, jedoch ist für diesen Effekt als alleinige Ursache das Verlustmaximum viel zu hoch.

Zur Erklärung der Systematik ( $\bar{Z}^{3|5,th}$  [Sti07]) in den binären  $a$ -Al-TM-Systemen lassen sich aus der Untersuchung der Plasmaresonanz in  $a$ -Al-Ce keine weiterführenden Erkenntnisse ableiten. Die Betrachtung aller dahingehend untersuchten Systeme zeigt [Sti07a, Mül07, Ple10], dass die Systematik sowohl unabhängig von der Differenz der EN zwischen TM und Al als auch von der Periode des PS, aus der das TM stammt, zu sein scheint. Besonders bemerkenswert ist jedoch, dass sich die Systematik stets nur unter Verwendung von  $\bar{n}_0^{th}$  ergibt, also unabhängig von  $\bar{n}_0^{ex}$  zu sein scheint. Es sollte daher auch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass es sich bei den beobachteten Verlustmaxima nicht bzw. nicht um reine Plasmaoszillationen handelt, die auf entsprechenden Valenzen bzw. Elektronendichten beruhen.

Beispielsweise könnte der beobachtete Verlust durch Inter- und Intrabandübergänge beeinflusst werden. Hinweise darauf liefert auch die durch Dämpfung der Plasmaoszillationen verursachte

<sup>88</sup>Im Übrigen ordnet sich auch  $a$ -Al-Y exzellent in die Systematik bzgl.  $\bar{Z}^{3|5,th}$  ein [Ple10]!



### Plasmaresonanz und spezifischer Widerstand

Wird die Relaxationszeit  $\tau_P$  nach Gl. (2.34) mit der bei elektronischen Transporteigenschaften auftretenden Relaxationszeit  $\tau_T$  [Wei81] in

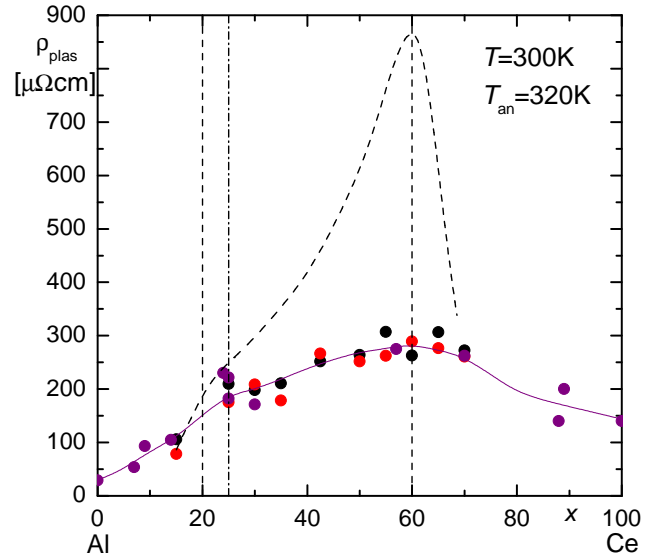
$$\sigma = \frac{n_e e^2 \tau_T}{m_e} = \frac{1}{\rho} \quad (4.1)$$

identifiziert, kann aus  $E_P$  und  $\Delta E_{1/2}$  eines Verlustmaximums mit Gl. (2.33) und Gl. (2.34) der spezifische Widerstand

$$\rho_{\text{plas}} = \frac{\hbar}{\epsilon_0} \cdot \frac{\Delta E_{1/2}}{(E_P)^2}, \quad (4.2)$$

unabhängig von Transportmessungen (und damit unabhängig von der Probengeometrie) berechnet werden [Ver86]. Die so für *a*-Al-Ce jeweils aus dem *ersten* Verlustmaximum ermittelten  $\rho_{\text{plas}}(x)$  sind in Abb. 4.28 dargestellt. Zwar ist  $\rho_{\text{plas}}(x)$  teilweise beträchtlich niedriger als die direkt gemessenen  $\rho(x)$  (gestrichelte Linie in Abb. 4.28), weist aber auch ein Maximum bei  $x = 60$  auf. Interessanterweise passt  $\rho_{\text{plas}}(x)$  exzellent mit den Literaturwerten für den spez. elektrischen Widerstand bei  $T = 300$  K zusammen. Da für die Berechnung von  $\rho_{\text{plas}}$  lediglich das erste Verlustmaximum benutzt wurde, welches als unabhängig von der Oxidation angesehen wird, kann  $\rho_{\text{plas}}$  möglicherweise mit dem Widerstand identifiziert werden, der ohne Oxidation erhalten würde, was im Umkehrschluss gleichzeitig auf eine Erhöhung von  $\rho$  durch Oxidation bereits in-situ hinweist. Diese Argumentation greift jedoch nur, wenn das Verlustmaximum tatsächlich von Volumenplasmonen in *a*-Al-Ce herrührt.

Dasselbe Vorgehen zur Bestimmung von  $\rho_{\text{plas}}$  für *a*-Al-3d-TM-Systeme angewendet, liefert die grünen Kurven in Abb. 4.1a bzw. Abb. 4.2a. Zwar liegen nicht für alle Systeme, bzw. nicht über jeweils den gesamten Konzentrationsbereich, derartige Daten vor, jedoch zeigt sich, dass für *a*-Al-(Sc,Ti) relativ gute Übereinstimmung mit dem aus Transportmessungen erhaltenen Widerstand auftritt. Für *a*-Al-(V,Cr,Mn,Fe,Co) hingegen enthält der durch Transportmessungen erhaltene spezifische Widerstand Anteile, die die Plasmaresonanz nicht erfasst. Für *a*-Al-Ni zeigt sich wiederum teils sehr gute Übereinstimmung.



**Abbildung 4.28:**  $\rho_{\text{plas}}(x)$  von *a*-Al-Ce. **Violett** Symbole entsprechen den Literaturwerten aus Abb. 4.16 ( $T = 300$  K), die Linien den Führungslinien aus Abb. 4.16g.

Wie auch bei den anderen binären *a*-Al-TM-Systeme tritt in *a*-Al-Ce ein Verlustmaximum auf, das sich unter Annahme von  $Z_{\text{TM}} = Z_{\text{Ce}} = 5 \frac{e}{a}$ ,  $Z_{\text{Al}} = 3 \frac{e}{a}$  und  $\bar{n}_0^{\text{th}}$  als Plasmonenverlust erklären ließe. Damit ist u.U. neben den Valenzen zur Erklärung der statischen Struktur ( $\bar{Z} = 1,5 \frac{e}{a}$ ) und des elektronischen Transportes bzw. der thermischen Stabilität ( $Z_{\text{Ce}} = 1 \frac{e}{a}$ ,  $Z_{\text{Al}} = 3 \frac{e}{a}$ ) ein dritter Satz von Valenzen zur Beschreibung der Eigenschaften von *a*-Al-Ce notwendig. Weitere Untersuchungen müssen jedoch zeigen, ob es sich wirklich um reine Plasmaschwingungen handelt. Zusätzlich ergeben sich aus den EEL-Spektren weitere Hinweise auf eine Oxidation der Proben, die sich womöglich bereits in-situ ausgewirkt hat.

## 4.7 Ausblick

In Bezug auf alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit diskutierten  $a$ -Al-TM-Systeme sind allein aus der Untersuchung der Transport- und Struktureigenschaften nur noch wenig mehr weiterführende Erkenntnisse sowohl über die Verknüpfung dieser Eigenschaften untereinander als auch über die vermuteten Strukturbildungsphänomene in diesen Systemen ableitbar. Als wichtige Methode zur weiteren Aufklärung ist deshalb die direkte Untersuchung der elektronischen Zustandsdichte mittels Photoelektronenspektroskopie anzusehen. Hieraus könnten z.B. Erkenntnisse darüber gewonnen werden, inwieweit die mit den gemessenen Strukturmaxima verknüpften Bandlücken an der FERMI-Kante liegen und damit den elektronischen Transport direkt beeinflussen. Ebenso könnten aus photoelektronenspektroskopischen Messungen Rückschlüsse auf den Ursprung der Systematik bei der Plasmaresonanz bzgl. möglicher involvierter Inter- bzw. Intrabandübergänge gewonnen werden.

Mit Hilfe von Literaturwerten zur statischen Struktur konnte  $a$ -Al-Ce zwar in eine Gruppe mit  $a$ -Al-(Sc,Y,La) eingeordnet werden, aber vermutlich durch den Einfluss einer Oxidation konnten Details der statischen Struktur der im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Proben nicht untersucht werden. Solche Details, die durch eventuelle Auswirkungen magnetischer Momente von Ce auf die Strukturbildung vermutet werden, sind auch in anderen Al-Lanthanoid-Systemen von Belang. Sowohl für eine Fortsetzung der Untersuchungen an Al-Ce als auch für eine Ausweitung dieser auf andere Al-Lanthanoid-Systeme ist daher der Einsatz von in-situ-Diffraktionsuntersuchungen unerlässlich. Weiterhin wäre es in dieser Hinsicht auch interessant, den Einfluss des Temperns unter angelegtem Magnetfeld auf die Strukturbildung zu untersuchen.

Für die quantitative Interpretation des HALL-Effekts sind komplementäre Messungen der magnetischen Suszeptibilität erforderlich. Interessant wären im Zusammenhang mit dem HALL-Effekt aber auch Messungen für  $B > 7$  T bzw.  $T > 320$  K, um weitere Erkenntnisse zum normalen Anteil zu erlangen. Soll der Temperaturbereich, in dem makroskopische magnetische Ordnung oder gar das Auftreten von Schwerfermionenverhalten erwartet wird, genauer untersucht werden, muss auf andere Kühlmittel bzw. Kryostaten zurückgegriffen werden. Aufschlussreich wäre auch die Untersuchung weiterer Transportgrößen z.B. der Thermokraft.

Bei der Ausdehnung der Untersuchungen auf weitere binäre  $a$ -Al-RE-Systeme ist zunächst die Untersuchung des Systems  $a$ -Al-La über den gesamten Konzentrationsbereich interessant. Da sich  $a$ -Al-La bis auf Effekte der f-Elektronen vergleichbar zu  $a$ -Al-Ce verhalten sollte, könnte dies ebenfalls zur Klärung des Einflusses magnetischer Eigenschaften auf die Strukturbildung beitragen. In ähnlicher Hinsicht wäre auch eine Untersuchung von  $a$ -Al-Yb interessant, da sich Yb gerade „spiegelbildlich“ zu Ce verhält, d.h. im kondensierten Zustand alle 4f-Zustände bis auf einen besetzt sind. Aus einem anderen Aspekt könnte die Untersuchung von  $a$ -Al-Lu interessant sein. Wie bereits erwähnt, ist die Einordnung der Gruppe der Lanthanoide in das Periodensystem nicht abschließend geklärt. Nach [Ham65, Mer67, Jen82] ähnelt nicht La (mit leeren 4f-Niveaus) sondern Lu (mit vollen 4f-Niveaus) den ETM Sc und Y. Vergleicht man die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse zu  $T_X(x)$ ,  $\rho(x)$  und  $|\alpha(x)|$  von  $a$ -Al-(Sc,Y) mit denen von  $a$ -Al-(La,Ce), so zeigen sich Hinweise darauf, dass sich die Einordnung nach [Ham65, Mer67, Jen82] auch in Legierungen widerspiegelt.

---

## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden binäre amorphe Al-TM- bzw. Al-RE-Systeme hinsichtlich des Zusammenhangs von strukturellen und elektronischen Eigenschaften untersucht. Für das bisher zur Erklärung der Verknüpfung von strukturellen und elektronischen Eigenschaften der  $a$ -Al-TM-Systeme benutzte Hybridisierungsmodell werden mögliche Modifikationen vorgeschlagen, die zukünftig eine konsistente Beschreibung aller  $a$ -Al-TM-Systeme ermöglichen sollen. Dabei werden neuere Erkenntnisse zur Strukturbildung in flüssigen reinen Elementen auf die genannten amorphen Legierungen übertragen. Diese Erkenntnisse stützen sich auf mögliche Resonanzen zwischen verschiedenen elektronischen Subsystemen. Speziell für die  $a$ -Al-RE-Systeme  $a$ -Al-(Sc,Y,La,Ce) ergibt sich daraus, dass die Positionen deren dominanter Strukturmaxima im Sinne des Resonanzmodells mit einem Radius der FERMI-Kugel beschreibbar sind, der sich unter Annahme einer mittleren Valenz von  $1,5\frac{e}{a}$  ergibt.

Während die meisten der diskutierten Ergebnisse zu den genannten Systemen der Literatur entnommen wurden, wurde  $a$ -Al<sub>100-x</sub>Ce<sub>x</sub> in Form dünner Schichten mit  $x = 15 \dots 80$  im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellt und hinsichtlich elektronischer und struktureller Eigenschaften charakterisiert. Im Bereich  $x = 25 \dots 60$  wurden amorphe Proben erhalten. Im übrigen Konzentrationsbereich werden kristalline Anteile vermutet.

Die Untersuchung der statischen Struktur von  $a$ -Al-Ce wurde vermutlich durch eine Oxidation der Schichten beeinflusst. Unter Einbeziehung von Literaturergebnissen zu  $a$ -Al-Ce konnte die Verwandtschaft mit den Seltenerdsystemen  $a$ -Al-(Sc,Y,La) aufgezeigt werden. Auch in den elektronischen Transporteigenschaften ist  $a$ -Al-Ce vergleichbar mit  $a$ -Al-(Sc,Y,La).

Im Bereich amorph präparierbarer  $a$ -Al-Ce-Schichten steigt der spezifische elektrische Widerstand, der Betrag des zugehörigen Temperaturkoeffizienten und die Kristallisationstemperatur monoton an. Bei  $x = 60$  treten Maxima der genannten Größen auf.

Der Tieftemperaturwiderstand zeigt eine logarithmische Temperaturabhängigkeit. Zusammen mit dem negativen Magnetowiderstand ergeben sich daraus deutliche Hinweise auf KONDO-Verhalten. Dies wird auf das Vorhandensein der Ce-4f-Elektronen zurückgeführt.

Der HALL-Effekt ist im gesamten untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich anomaler Natur und von paramagnetischem Verhalten geprägt. Besonders in den amorphen Proben treten sehr hohe HALL-Koeffizienten auf, die skew-scattering-Effekten, ebenfalls aufgrund der Ce-4f-Elektronen, zugeschrieben werden. Bei tiefen Temperaturen wird das Auftreten von Spinclustern vermutet, die als Vorläufer makroskopischer magnetischer Ordnung gedeutet werden. Sowohl aus den Messungen des HALL-Effekts als auch des Tieftemperatur- und Magnetowiderstands folgt, dass bis hinunter zu 2 K keine makroskopische magnetische Ordnung auftritt. Für Temperaturen unterhalb 2 K wird spinglasartiges Verhalten vermutet.

Es wurden Vorschläge für zukünftige Untersuchungen gemacht, die der weiteren Aufklärung der genannten Strukturbildungsphänome dienen sollen. Insbesondere wurde die Lage der dominanten Strukturmaxima von  $l$ -Sc bei  $K \approx 23,7 \text{ nm}^{-1}$ , von  $l$ -V bei  $K \approx 28,6 \text{ nm}^{-1}$  und von  $l$ -Y bei  $K \approx 21,7 \text{ nm}^{-1}$  vorausgesagt, was durch entsprechende Strukturuntersuchungen zu überprüfen ist.



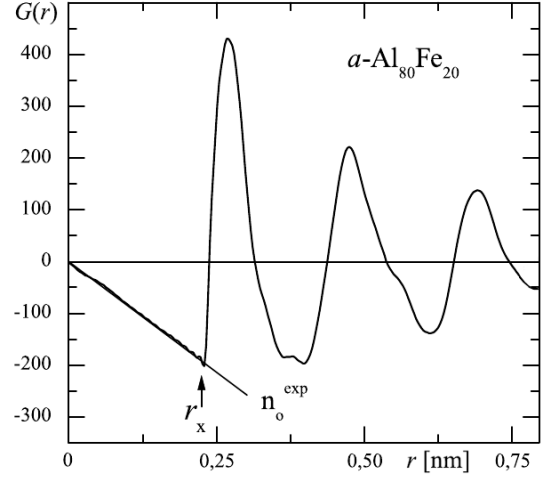
# A Zur Auswertung von Struktur und HALL-Effekt

## Paarverteilungsfunktion und Teilchenzahldichte

Aus den am TEM gewonnen Beugungsbildern wird zunächst eine Intensitätskurve berechnet (Software BEUG [Sch01]) und daraus nach Abzug des inkohärenten Untergrundes (Software edda [Hau04]) die *Interferenzfunktion*  $I(K)$  bzw. der *Strukturfaktor*  $S(K) = I(K) + 1$  und daraus mittels FOURIER-Transformation die *reduzierte Atomverteilungsfunktion*

$$\begin{aligned} G(r) &= 4\pi r (n(r) - \bar{n}_0^{\text{ex}}) \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^{K_{\text{max}}} dK [S(K) - 1] \cdot K \cdot \sin(Kr) \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

berechnet. In Abb. A.1 ist ein typisches  $G(r)$  am Beispiel  $a\text{-Al}_{80}\text{Fe}_{20}$  dargestellt [Bar03].  $G(r)$  entspricht der mit  $r$  gewichteten Dichteschwankung  $n(r) = g(r) \cdot \bar{n}_0^{\text{ex}}$  als Funktion des Abstandes  $r$  zum Aufatom bei  $r = 0$ . Für Abstände  $r$  im Bereich zwischen 0 und  $r_x$  gilt für die radiale Dichtefunktion  $n(r) = 0$ .  $G(r)$  liefert dort daher eine Gerade mit der Steigung  $-4\pi\bar{n}_0^{\text{ex}}$ , aus der sich die Atomzahldichte  $\bar{n}_0^{\text{ex}}$  berechnen lässt. Weitere Details können der Literatur entnommen werden [Was80, Hau04].



**Abbildung A.1:** Reduzierte Atomverteilungsfunktion  $G(r)$  am Beispiel von  $a\text{-Al}_{80}\text{Fe}_{20}$  [Bar03]. Aus der Steigung bei Abständen  $r < r_x$  ergibt sich nach Gl. (A.1) die Atomzahldichte  $\bar{n}_0^{\text{ex}}$ .

## Korrektur der gemessenen HALL-Widerstände

Bei der Messung des magnetfeldabhängigen Verlaufs des HALL-Widerstandes  $R_{\text{mess}}^{\text{H}}(B, T)$  muss beachtet werden, dass sich dieser additiv aus dem eigentlichen HALL-Widerstand  $R^{\text{H}}(B, T)$  und einem Offset durch den Magnetowiderstand  $R_{\text{off}}(B, T)$  zwischen den Äquipotentiallinien der HALL-Kontakte zusammensetzt, da diese nie exakt gegenüber angeordnet werden können. Es ist daher eine Korrektur der gemessenen HALL-Widerstände notwendig. Hierfür kann man zunächst das Verhältnis

$$\frac{R_{\text{P}}(B, T)}{R_{\text{P}}(0, T)} = \frac{R_{\text{off}}(B, T)}{R_{\text{off}}(0, T)} \quad (\text{A.2})$$

festhalten. Dabei ist  $R_{\text{off}}(0, T)$  der gemessene HALL-Widerstand bei  $B = 0$  T bzw.  $R_{\text{P}}(0, T)$  der Widerstand über der gesamten Probe, ebenfalls im Nullfeld, woraus sich

$$R^{\text{H}}(B, T) = R_{\text{mess}}^{\text{H}}(B, T) - R_{\text{off}}(B, T) = R_{\text{mess}}^{\text{H}}(B, T) - R_{\text{off}}(0, T) \cdot \frac{R_{\text{P}}(B, T)}{R_{\text{P}}(0, T)} \quad (\text{A.3})$$

ergibt. Nach Multiplikation von  $R^{\text{H}}(B, T)$  mit der gemessenen Schichtdicke  $d$  ergibt sich der spez. HALL-Widerstand  $\rho_{\text{H}}(B)$  (Kap. 2.7.2).

## B Fehlerbetrachtung

In diesen Abschnitt sollen die Ungenauigkeiten der einzelnen Messgrößen angesprochen werden. Aufgrund der zeitaufwendigen Messungen kann keine statistische Auswertung erfolgen, weshalb auf eine Größtfehlerbetrachtung bzw. auf Fehlerabschätzungen zurückgegriffen werden muss.

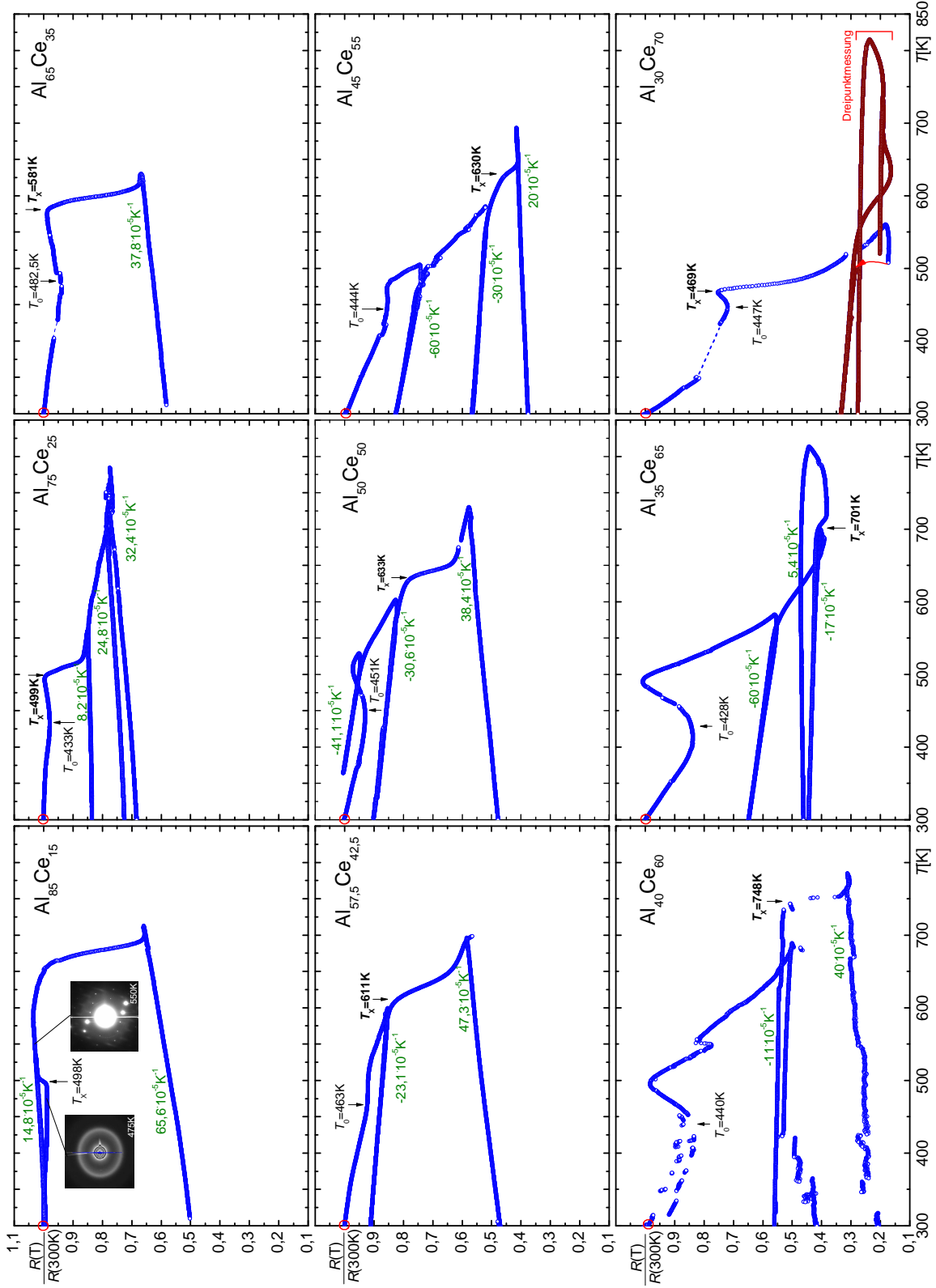
Bei der **Messung des spezifischen Widerstandes** wird der Fehler hauptsächlich durch die interferometrische Schichtdickenbestimmung mit dem TOLANSKY-Verfahren [Tol48] bestimmt. Weiterhin sind die Kanten der Aufdampfmaske nicht ideal, sodass es auch bei der Bestimmung hauptsächlich der Breite der Schicht zu Ungenauigkeiten kommt. Zusammen mit den Größtfehlern der Messgeräte ergibt sich ein Fehler des spezifischen Widerstandes  $\rho$  von bis zu 15%. Bei der Bestimmung des **Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstandes** tritt die Schwierigkeit auf, dass die reversiblen Kurventeile leicht gekrümmt sind. Durch Anpassung von Geraden, die den Verlauf subjektiv gleichermaßen gut beschreiben, aber unterschiedliche Steigung besitzen, kann für  $\alpha$  ein Fehler von etwa 15% angenommen werden. Für die **Bestimmung der charakteristischen Temperaturen**  $T_0$ ,  $T_X$  müssen ebenfalls Geraden unter mehr oder minder subjektiven Gesichtspunkten angepasst werden. Ein absoluter Fehler kann hierbei mit  $\pm 10$  K abgeschätzt werden.

Beim **HALL-Effekt** spielt ebenfalls der Fehler der Schichtdickenbestimmung eine wesentliche Rolle. Für  $T \leq 20$  kommt noch die schwer quantifizierbare Subjektivität der Festlegung des Bereiches, in dem die Anstiege im Niedrig- und Hochfeldfall bestimmt werden, hinzu. Auch für die HALL-Koeffizienten kann daher ein Fehler von 15% angenommen werden.

Die Ungenauigkeiten der Strukturuntersuchungen resultieren ebenfalls aus mehreren Aspekten subjektiver Natur. Neben dem Anpassen des Untergrundes ist hier das Anlegen der Geraden in  $G(r)$  zu nennen. Zwar existiert für beides ein objektiv begründetes Vorgehen, jedoch bleibt trotzdem ein gewisser Spielraum. Weiterhin ist nicht immer offensichtlich, ob Strukturen in der kohärent gestreuten Intensität bloße Artefakte sind, die entstehen, wenn die im TEM aufgenommenen Einzelbilder kombiniert werden. Weitere Ungenauigkeiten entstehen beim Bestimmen der **Positionen der Strukturmaxima**. Für letzteres kann ein Fehler von 5% abgeschätzt werden. Bei der Bestimmung der **Teilchenzahldichte** tritt der Einfluss des subjektiven Auswerteprozesses besonders zu Tage. Es kann hierfür ein Fehler von 15% abgeschätzt werden.

Bei der **Plasmaresonanz** resultiert der Fehler neben Ungenauigkeiten des Detektors hauptsächlich aus der Bestimmung der Position der relevanten Verlustmaxima. Störend wirkt sich dabei vor allem die Überlagerung durch eine unbekannte Zahl weiterer Verlustmaxima zwar meist viel geringerer Intensität aber unbekannten Ursprungs aus. Eine Abschätzung des Fehlers gestaltet sich daher schwierig, weshalb auf die Angabe eines Zahlenwertes verzichtet werden soll.

## C Weitere Ergebnisdarstellungen



**Abbildung C.1:** Auf den Widerstand bei 300 K (**rote** Kreise) normierte  $R(T)$  für  $T > 320$  K. An reversiblen Bereichen ist jeweils **grün** der Temperaturkoeffizient angegeben. Für  $x = 70$  musste teilweise auf eine Dreipunktmessung zurückgegriffen werden.

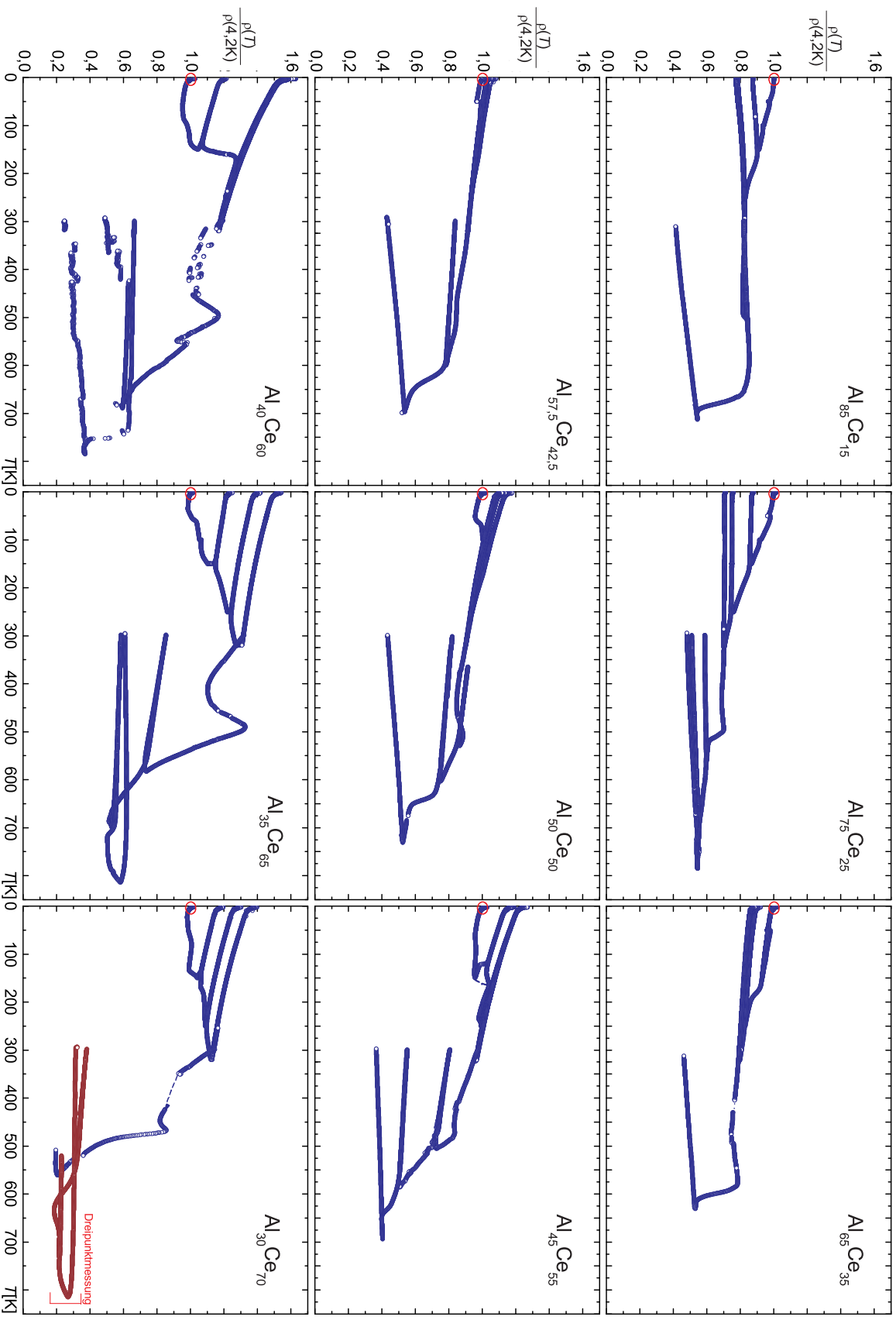


Abbildung C.2: Auf den Widerstand direkt nach dem Aufdampfen (rote Kreise) normierte  $\rho(T)$  im gesamten Temperaturbereich.



# Literatur

- [Abd05] Ben ABDELLAH, A., GASSER, J. G., GROSDIDIER, B.  
*Resistivity and thermoelectric power of molten aluminium: experiment and theory*  
Philos. Mag. **85** (2005) 1949
- [Abr65] ABRIKOSOV, A. A.  
*Renormalization Group from Diagrammatic Calculations with Kondo Spin Represented by a Pseudofermion*  
Physics **2** (1965) 5
- [Ack75] ACKERMANN, K. P., GÜNTHERODT, H.-J., HAUSER, E., KÜNZI, H. U.  
*Observation of negative temperature coefficients of electrical resistivity in liquid Ce-Sn alloys*  
Phys. Lett. A **55** (1976) 378
- [Ahn83] AHN, C. C., KRIVANEK, O. L., BURGNER, R. P., DISKO, M. M., SWANN, P. R.  
*EELS-Atlas - A reference guide of electron energy loss spectra covering all stable elements*  
ASU HREM and GATAN (1983)
- [All82] ALLEN, J. W., MARTIN, R. M.  
*Kondo Volume Collapse and the  $\gamma \rightarrow \alpha$  Transition in Cerium*  
Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 1106
- [Ama78] St. AMAND, R., GIESSEN, B. C.  
*Easy Glass Formation in Simple Metal Alloys: Amorphous Metals Containing Calcium and Strontium*  
Scr. Metall. **12** (1978) 1021
- [And61] ANDERSON, P. W.  
*Localized Magnetic States in Metals*  
Phys. Rev. **124** (1961) 41
- [And72] ANDERSON, P. W., HALPERIN, B. I., VARMA, C. M.  
*Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses*  
Philos. Mag. **25** (1972) 1
- [And75] ANDRES, K., GRAEBNER, J. E., OTT, H. R.  
*4f-Virtual-Bound-State Formation in CeAl<sub>3</sub> at Low Temperatures*  
Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 1779
- [And09] ANDRAKA, B., ROTUNDU, C.R., TAKANO, Y., TSUJII, H.  
*The dilute limit of heavy fermions: evidence of the coherent nature of CeAl<sub>3</sub>*  
J. Phys. Cond. Mat. **21** (2009) 495601
- [Ash05] ASHCROFT, N. M., MERMIN, N.D.  
*Festkörperphysik*  
Oldenbourg Wissenschaftsverlag (2005)
- [Ban86] BANCEL, P. A., HEINEY, P. A.  
*Icosahedral aluminum-transition-metal alloys*  
Phys. Rev. B **33** (1986) 7917
- [Bar84] BARTH, J., CHORKENDORFF, I., GERKEN, F., KUNZ, C., NYHOLM, R., SCHMIDT-MAY, J., WENDIN, G.

- 3p resonance photoionization of the valence band in metallic Ca: Atomic and solid-state many-body effects*  
 Phys. Rev. B **30** (1984) 6251
- [Bar85] BARTH, J., GERKEN, F., KUNZ, C.  
*Experimental study of the 3p-3d intershell interaction in Ca, Sc, Ti, V, and Cr metals*  
 Phys. Rev. B **31** (1985) 2022
- [Bar93] BARICCO, M., BATTEZZATI, L., BORZONE, G., GACCIAMANI, G.  
*Thermodynamic investigation on glass forming Al-RE systems*  
 J. Chim. Phys. (Paris) **90** (1993) 261
- [Bar03] BARZOLA-QUIQUIA J.  
*Szenarien der Strukturbildung in Al-ÜM-Legierungen und Halbleitern und Konsequenzen daraus für elektronischen Transport*  
 Dissertation, TU-Chemnitz (2003)
- [Bar04] BARZOLA-QUIQUIA, J., LANG, M., DECKER, D., HÄUSSLER, P.  
*Resonance stabilization triggered by hybridization effects*  
 J. Non-Cryst. Sol. **334** (2004) 352
- [Bar06] BARZOLA-QUIQUIA, J.  
*Elektronische Interferenz und Elektronentransport in Übergangsmetall-Legierungen*  
 Vortrag, TU-Chemnitz (2006)
- [Bar07] BARZOLA-QUIQUIA, J., HÄUSSLER, P.  
*Electronic transport properties of amorphous and quasicrystals  $TM_xAl_{100-x}$  alloys*  
 J. Non-Cryst. Sol. **353** (2007) 3237
- [Bay64] BAYM, G.  
*Direct Calculation of Electronic Properties of Metals from Neutron Scattering Data*  
 Phys. Rev. **135** (1964) A1691
- [Bec99] BECHINGER, C., von GRÜNBERG, H. H., LEIDERER, P.  
*Entropische Kräfte*  
 Phys. Blätt. **55** (1999) 53
- [Ber70] BERGER, L.  
*Side-Jump Mechanism for the Hall Effect of Ferromagnets*  
 Phys. Rev. B **2** (1970) 4559
- [Ber76] BERGMANN, G.  
*Separation of normal and anomalous Hall-effect in amorphous ferromagnetic NiAu-alloys*  
 Solid State Commun. **18** (1976) 897
- [Ber84] BERGMANN, G.  
*Weak localization in thin films: a time-of-flight experiment with conduction electrons*  
 Phys. Rep. **107** (1984) 1
- [Biw01] BIWA, T., YUI, M., TAKEUCHI, T., MIZUTANI, U.  
*Metal-Insulator Transition in the Amorphous  $Ce_xSi_{100-x}$  ( $4 \leq x \leq 83$ ) Heavy Fermion System*  
 Mater. Trans., JIM **42** (2001) 939

- [Bla79] BLACK, J. L., GYORFFY, B. L., JÄCKLE, J.  
*On the resistivity due to two-level systems in metallic glasses*  
Philos. Mag. B **40** (1979) 331
- [Boh88] BOHN, J.M.  
*Ellipsometrische Messungen an amorphen Metallschichten während und nach dem Aufdampfen und die Bestimmung der Dicke, der optischen Konstanten und der Dichte dieser Schichten*  
Dissertation, Universität Karlsruhe (1988)
- [Bor81] BORISOVA, G. V., VARICH, N. V., YAKUNIN, A. A.  
*Changes in the resistivity and structure during heating of metastable phases in Ce-Al alloys quenched from the liquid state*  
Sov. Phys. Solid State **23** (1981) 517
- [Bra84] BRANDT, N. B., MOSHCHALOV, V. V.  
*Concentrated Kondo systems*  
Adv. Phys. **33** (1984) 373
- [Bre84] BREDL, C. D., HORN, S., STEGLICH, F., LÜTHI, B., MARTIN, R. M.  
*Low-Temperature Specific Heat of  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  and  $\text{CeAl}_3$ : Coherence Effects in Kondo Lattice Systems*  
Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 1982
- [Bri27] BRIDGMAN P.W.  
*The compressibility and pressure coefficient of resistance of ten elements*  
Proc. Am. Acad. Arts Sci. **62** (1927) 207
- [Cha81] CHAUSSY, J., GUESSOUS, A., MAZUER, J.  
*Simultaneous measurements of thermopower, thermal conductivity, and electrical resistivity between 1.2 and 350 K*  
Rev. Sci. Instrum. **52** (1981) 1721
- [Col85] COLEMAN, P., ANDERSON, P. W., RAMAKRISHNAM, T. V.  
*Theory for the anomalous Hall constant of mixed-valence systems*  
Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 414
- [Coq68] COQBLIN, B., BLANDIN, A.  
*Stabilité des Moments Magnétiques Localisés dans les Métaux*  
Adv. Phys. **17** (1968) 281
- [Cor08] CORDERO, B., GÓMEZ, V., PLATERO-PRATS, A. E., REVÉS, M., ECHEVERRÍA, J., CREMADES, E., BARRAGÁN, F., ALVAREZ, S.  
*Covalent radii revisited*  
Dalton Trans. (2008) 2832
- [Cro82] CROFT, M., LEVINE, H. H.  
*Volume mismatch substitution in two Ce compounds*  
J. Appl. Phys. **53** (1982) 2122
- [Cro85] CROFT, M., LU, F., MELCZER, M. E., ZOLANDZ, A., HALL, G., SPENCER, E. G.  
*Valence instabilities in amorphous rare earth compound films*  
J. Magn. Magn. Mater. **47** (1985) 115

- [Coc75] COCHRANE, R. W., HARRIS, R., STRÖM-OLSEN, J. O., ZUCKERMANN, M. J.  
*Structural Manifestations in Amorphous Alloys: Resistance Minima*  
Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 676
- [Coq82] COQBLIN, B.  
*Rare earths and actinides*  
J. Magn. Magn. Mat. **29** (1982) 1
- [Cut69] CUTLER, M., MOTT, N.F.  
*Observation of Anderson Localization in an Electron Gas*  
Phys. Rev. **181** (1969) 1336
- [Daa70] van DAAL, H. J., BUSCHOW, K. H. J.  
*Kondo effect in some intermetallic compounds of Ce*  
phys. stat. sol. a **3** (1970) 853
- [Dai08] DAINAT, D.  
*Untersuchung der Struktur und des spezifischen Widerstandes amorpher Al-Cr- und Al-Ni-Schichten*  
Diplomarbeit, TU-Chemnitz (2008)
- [Dec01] DECKER, D.  
*Atomare Struktur, Leitfähigkeit und Hall-Effekt dünner  $Al_{100-x}Mn_x$  Schichten*  
Diplomarbeit, TU-Chemnitz (2001)
- [Dec11] DECREMPS, F., BELHADI, L., FARBER, D. L., MOORE, K. T., OCCELLI, F., GAUTHIER, M., POLIAN, A., ANTONANGELI, D., ARACNE-RUDDLE, C. M., AMADON, B.  
*Diffusionless  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$  Phase Transition in Polycrystalline and Single-Crystal Cerium*  
Phys. Rev. Lett. **106** (2011) 065701
- [Del86] DELGADO, R., ARMBRÜSTER, H., NAUGLE, D. G., TSAI, C. L., JOHNSON, W. L., WILLIAMS, A.  
*Electron transport in  $La_{100-x}Al_x$  metallic glasses*  
Phys. Rev. B **34** (1986) 8288
- [Don77] DONIACH, S.  
*The Kondo lattice and weak antiferromagnetism*  
Physica B+C **91** (1977) 231
- [Dre72] DREIRACH, O., EVANS, R., GÜNTHERODT, H.-J., KÜNZI, H.-U.  
*A simple muffin tin model for the electrical resistivity of liquid noble and transition metals and their alloys*  
J. Phys. F **2** (1972) 709
- [Eb00] van der EB, J. W.  
*Cerium, one of Nature's Purest Puzzles*  
Doktorarbeit, Universität Groningen (2000)
- [Ege86] EGERTON, R.F.  
*Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*  
Plenum Press, New York (1986)
- [End90] ENDERBY, J. E., BARNES, A. C.  
*Liquid semiconductors*  
Rep. Prog. Phys. **53** (1990) 85

- [Ett01] Ettl, C., BERGER, L., MROSK, J. W., FECHT, H.-J.  
*Synthesis and Properties of Al-Based Amorphous and Microcrystalline Thin Films*  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **672** (2001) 06.10.1
- [Fab65] FABER, T. E., ZIMAN, J. M.  
*A theory of the electrical properties of liquid metals - III. the resistivity of binary alloys*  
Philos. Mag. **11** (1965) 153
- [Fal76] FALK, G., RUPPEL, W.  
*Energie und Entropie*  
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1976)
- [Fal97] FALKE, U.  
*Anwendung der Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie in der Materialwissenschaft*  
Dissertation, TU-Chemnitz (1997)
- [Fel80] FELSCH, W., KUSHNIR, S. G., SAMWER, K.  
*Crystal-Field Effects and Magnetic Interactions in Amorphous  $Ce_{89}Al_{11}$*   
J. Phys. Colloq. **41** (1980) C8-630
- [Fel90] FELD, J.  
*Widerstand und Hall-Effekt amorpher CuAl- und MgZn-Legierungen*  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1990)
- [Fen10] FENG, J., HOFFMANN, R., ASHCROFT, N. W.  
*Double-diamond NaAl via pressure: Understanding structure through Jones zone activation*  
J. Chem. Phys. **132** (2010) 114106
- [Fer73] FERT, A.  
*Skew scattering in alloys with cerium impurities*  
J. Phys. F **3** (1973) 2126
- [Fer87] FERT, A., LEVY, P. M.  
*Theory of the Hall effect in heavy-fermion compounds*  
Phys. Rev. B **36** (1987) 1907
- [Fer92] FERNANDEZ, H. M., BARICCO, M., BATTEZZATI, L., GALLEG0, L. J.  
*Glass-forming ability of the Al-Ce system: a thermodynamic approach*  
J. Alloys Compd. **184** (1992) 139
- [Fer10] FERNANDES, V., SCHIO, P., de OLIVEIRA, A. J. A., ORTIZ, W. A., FICHTNER, P., AMARAL, L., GRAFF, I. L., VARALDA, J., MATTOSO, N., SCHREINER, W. H., MOSCA, D. H.  
*Ferromagnetism induced by oxygen and cerium vacancies above the percolation limit in  $CeO_2$*   
J. Phys. Cond. Mat. **22** (2010) 216004
- [Fri53] FRIEDEL, J.  
*XIV. The distribution of electrons round impurities in monovalent metals*  
Philos. Mag. **43** (1953) 153
- [Ful95] FULDE, P., ZWICKNAGL, G.  
*Different routes to heavy fermion behaviour*  
Physica B **206** (1995) 1258

- [Gan88] GANTNER, G.  
*Elektronische Transporteigenschaften abschreckend kondensierter  $Pd_xSn_{1-x}$  und  $Fe_xSn_{1-x}$ -Schichten*  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1988)
- [Gar09] GARGARELLA, P., KIMINAMI, C. S., de OLIVEIRA, M. F., BOLFARINI, C., BOTTA, W. J.  
*Selection of new glass-forming compositions in Al-La system using a combination of topological instability and thermodynamic criteria*  
Mater. Sci. Eng. A **512** (2009) 53
- [Gib79] GIBBS, W.  
*On the fundamental formulae of dynamics*  
Amer. J. Math. **II** (1879) 49
- [Gie80] GIESSEN, B., HINES, W., KABACOFF, L.  
*Magnetic properties of amorphous  $RE_{65}Al_{35}$  alloys*  
IEEE Trans. Magn. **16** (1980) 1203
- [Gie06] GIEGENGACK, U.  
*Herstellung und Charakterisierung amorpher Al-V-Schichten*  
Diplomarbeit, TU-Chemnitz (2005)
- [Gil11] GILLANI, S. S. A.  
unveröffentlicht  
(2011)
- [Gre91] GREWE, N., STEGLICH, F.  
*Heavy Fermions*  
Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths **14** (1991) 343
- [Gue84] GUESSOUS, A., MATHO, K., MAZUE, J., PALLEAU, J.  
*Transport and magnetic properties of  $a-Ce_xAl_{100-x}$*   
J. Non-Cryst. Sol. **65** (1984) 429
- [Guo94] GUO, J.Q., KITA, K., OHTERA K., NAGAHORA J., INOUE, A., MASUMOTO. T.  
*Formation of new metastable bcc phases by crystallization of amorphous  $Al_{92}La_8$  and  $Al_{92}Ce_8$  alloys*  
Mater. Lett. **21** (1994) 279
- [Haa34] deHAAS, W. J., deBOER, J., van den BERG, G. J.  
*The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures*  
Physica (Utrecht) **1** (1934) 1115
- [Ham65] HAMILTON, D.C.  
*Position of Lanthanum in the Periodic Table*  
Am. J. Phys. **33** (1965) 637
- [Han80] HANDRICH, K., KOBE, S.  
*Amorphe Ferro- und Ferrimagnetika*  
Akademie Verlag, Berlin (1980)
- [Hac04] HACKERT, M.  
*Atomare Struktur und spezifischer Widerstand amorpher Schichten binärer (Au,Sb)/In-Legierungen*  
Diplomarbeit, TU-Chemnitz (2004)

- 
- [Had86] HADŽIĆ-LEROUX, M., HAMZIĆ, A., FERT, A., HAEN, P., LAPIERRE, F., LABORDE, O.  
*Hall Effect in Heavy-Fermion Systems:  $UPt_3$ ,  $UAl_2$ ,  $CeAl_3$ ,  $CeRu_2Si_2$*   
 Europhys. Lett. **1** (1986) 579
- [Hal90] HALM, T.  
<http://www.tu-chemnitz.de/physik/RND/structquery.php>  
 unveröffentlicht, TU-Chemnitz (1990)
- [Hau04] HAUSCHILD, D.  
*Atomare Struktur und spezifischer elektrischer Widerstand amorpher  $(In_{50}Sb_{50})_{100-x}Au_x$  Schichten*  
 Diplomarbeit, TU-Chemnitz (2004)
- [Häu81] HÄUSSLER, P.  
*Der Einfluß der mittleren Elektronenkonzentration auf Transporteigenschaften und Stabilität amorpher binärer Legierungen des Types  $Sn_{100-x}Au_x$*   
 Dissertation, Universität Karlsruhe (1981)
- [Häu83] HÄUSSLER, P., BAUMANN, F., KRIEG, J., INDLEKOFER, G., OELHAFEN, P., GÜNTHERODT, H.-J.  
*Experimental Evidence for a Structure-Induced Minimum of the Density of States at the Fermi Energy in Amorphous Alloys*  
 Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 714
- [Häu83a] HÄUSSLER, P.  
*Evidence for a new Hume-Rothery phase with an amorphous structure*  
 Z. Phys. B **53** (1983) 15
- [Häu85] HÄUSSLER, P.  
*A New Hume-Rothery Phase with an Amorphous Structure in Noble-Metal / Simple-Metal Alloys*  
 J. Physique **46** (1985) C8-361
- [Häu90] HÄUSSLER, P., MOORHEAD, D., HAUERT, R., POPPA, R., KAY, E.  
*Influence of indirect magnetic interaction on the stability of amorphous alloys*  
 J. Non-Cryst. Sol. **117/118** (1990) 293
- [Häu92] HÄUSSLER, P.  
*Interrelations between Atomic and Electronic Structures – Liquid and Amorphous metals as Model systems – Structure-Induced Pseudogaps at  $E_F$*   
 Phys. Rep. **222** (1992) 2
- [Häu03] HÄUSSLER, P.  
 unveröffentlicht  
 (2003)
- [Häu04] HÄUSSLER, P.  
 persönliche Mitteilung  
 (2004)
- [Häu05] HÄUSSLER, P., BARZOLA-QUIQUIA, J., HAUSCHILD, D., RAUCHHAUPT, J., STIEHLER, M., HACKERT, M.  
*Spherical Periodicity, A General Feature Of Matter At Its Early Stages Of Formation*  
 In: MASSALSKI, T.B., TURCHI, P.E.A. (Eds.)

- The Science of Complex Alloy Phases*  
The Minerals, Metals & Materials Society (2005)
- [Häu09] HÄUSSLER, P.  
persönliche Mitteilung  
(2009)
- [Häu11] HÄUSSLER, P., STIEHLER, M.  
*How Crystals form from a Cloud of Atoms*  
Mater. Sci. Forum **675** (2011) 3
- [Häu11a] HÄUSSLER, P.  
persönliche Mitteilung  
(2011)
- [Hei70] HEINE, V., WEAIRE, D.  
*Pseudopotential Theory of Cohesion and Structure*  
Solid State Phys. **24** (1970) 249 (Academic Press, New York)
- [Hei89] HEINEMANN, K., BÄRNER, K.  
*Transport properties of magnetically ordered amorphous  $(\text{Fe}_{100-x}\text{Mn}_x)_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$  alloys*  
J. Magn. Magn. Mat. **80** (1989) 257
- [Her90] HERRMANN, K. D.  
*Untersuchung des Widerstandes amorpher CoAl- und CoGe-Legierungen*  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1990)
- [Her00] HERRMANN, F.  
*The Karlsruhe Physics Course*  
Eur. J. Phys. **21** (2000) 49 und dortige Referenzen
- [Hew93] HEWSON, A. C.  
*The Kondo Problem to Heavy Fermions*  
Cambridge University Press (1993)
- [Hol07] HOLLAND-MORITZ, D., HEINEN, O., BELLISSENT, R., SCHENK, T.  
*Short-range order of stable and undercooled liquid titanium*  
Mater. Sci. Eng. A **449** (2007) 42
- [Hon57] HONIG, R. E.  
*A Fairy Tale: Vapor Pressure Data of the Elements*  
(1957)
- [Hon79] HONG, J. S.  
*Preparation, thermal, elastic, and electrical properties of metallic glasses containing calcium*  
Doktorarbeit, Northeastern University, Boston (1979)
- [How85] HOWSON, M. A., MORGAN, G. J.  
*A model for the behaviour of the Hall coefficient in amorphous and liquid transition metals*  
Philos. Mag. B **51** (1985) 439
- [How88] HOWSON, M. A., HICKEY, B. J., MORGAN, G. J.  
*Quantum interference effects and the magnitude of the resistivity and thermopower of Ca-Al metallic glasses*  
Phys. Rev. B **38** (1988) 5267



- [Hum26] HUME-ROTHERY, W.  
*Researches on the nature, properties, and conditions of formation of intermetallic compounds, with special reference to certain compounds of tin*  
J. Inst. Met., **35** (1926) 295
- [Hum62] HUME-ROTHERY, W., RAYNOR, G. V.  
*The Structure of Metals and Alloys*  
4th Ed., Institute of Metals, London, 1962
- [Hur72] HURD, C. M.  
*The Hall-Effect in Metals and Alloys*  
Plenum Press, New York (1972)
- [Iba81] IBACH, H., LÜTH, H.  
*Festkörperphysik, Eine Einführung in die Grundlagen*  
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981)
- [Ino88] INOUE, A., OHTERA, K., MASUMOTO, T.  
*New Amorphous Al-Y, Al-La and Al-Ce Alloys Prepared by Melt Spinning*  
Jap. J. Appl. Phys. **27** (1988) L736
- [Ino94] INOUE, A., NISHIYAMA, N., HATAKEYAMA, K., MASUMOTO, T.  
*New Amorphous Alloys in Al-Ca and Al-Ca-M (M=Mg or Zn) Systems*  
Mater. Trans., JIM **35** (1994) 282
- [Ino98] INOUE, A.  
*Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems*  
Prog. Mater. Sci. **43** (1998) 365
- [Jen82] JENSEN, W. B.  
*The positions of lanthanum (actinium) and lutetium (lawrencium) in the periodic table*  
J. Chem. Educ. **59** (1982) 634
- [Joh74] JOHANSSON, B.  
*The  $\alpha \rightarrow \gamma$  transition in cerium is a Mott transition*  
Philos. Mag. **30** (1974) 469
- [Jon62] JONES, H.  
*The theory of Brillouin zones and electronic states in crystals*  
North Holland, Amsterdam (1962)
- [Jon82] JONES, W.  
*Effect of a magnetic field on the transport coefficients of a system of electrons*  
Philos. Mag. B **46** (1982) 675
- [Kan75] KANEYOSHI, T.  
*Indirect exchange interaction in a disordered magnet*  
J. Phys. F: Met. Phys. **5** (1975) 1014
- [Kan80] KANEYOSHI, T., IWABUCHI, S.  
*Indirect exchange interaction and paramagnetic Curie temperatures in amorphous metallic alloys*  
J. Mag. Mag. Mat. **15-18** (1980) 1421

- [Kan92] KANEYOSHI, T.  
*Introduction to Amorphous Magnets*  
World Scientific Publishing Co. Pte. ltd., Singapore (1992)
- [Knö97] KNÖFLER, R.  
*Elektronischer Transport bei hohen Temperaturen an amorphen und quasikristallinen Schichten*  
Diplomarbeit, TU-Chemnitz (1997)
- [Knu84] KNUYT, G.  
*Electrical Resistivity Calculations for Amorphous  $Cu_xAl_{1-x}$*   
phys. stat. sol. b **123** (1984) 763
- [Kon64] KONDO, J.  
*Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys*  
Prog. Theor. Phys. **32** (1964) 37
- [Kov10] KOVALEV, A. A., SINOVA, J., TSEKOVNYAK, Y.  
*Anomalous Hall Effect in Disordered Multiband Metals*  
Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 036601
- [Kro94] KROHA, J., HUCK, A., KOPP, T.  
*Coulomb Interaction and Disorder at  $q = 2k_F$ : A Novel Instability of the Fermi Sea and Implications for Amorphous Alloys*  
Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 4278
- [Lee85] LEE, P. A., RAMAKRISHNAN, T. V.  
*Disordered electronic systems*  
Rev. Mod. Phys. **57** (1985) 287
- [Lam80] LAMBRECHT, A.  
*Zur Struktur abschreckend kondensierter Aluminium-Kupfer-Schichten*  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1980)
- [Lan00] LANG, M.  
*Atomare Struktur und elektrischer Widerstand dünner amorpher  $Fe_xAl_{100-x}$  Schichten*  
Diplomarbeit, TU-Chemnitz (2000)
- [Lan00a] LANDAURO, C. V., SOLBRIG, H.  
*Temperature dependence of the electronic transport in Al-Cu-Fe phases*  
Mat. Sci. and Eng. A **294-296** (2000) 600-603
- [Lan01] LANDAURO, C. V., SOLBRIG, H.  
*Modeling the electronic transport properties of Al-Cu-Fe phases*  
Physica B **301** (2001) 267
- [Lan03] LANG, M.  
unveröffentlicht  
(2006)
- [Lau90] LAUINGER, C.  
*Untersuchung der Thermokraft amorpher binärer Legierungen*  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1990)

- [Lav82] LAVAGNA, M., LACROIX, C., CYROT, M.  
*Resistivity of the Kondo lattice*  
J. Phys. F **12** (1982) 745
- [Law49] LAWSON, A. W., TANG, T.-Y.  
*Concerning the High Pressure Allotropic Modification of Cerium*  
Phys. Rev. **76** (1949) 301
- [Law81] LAWRENCE, J. M., RISEBOROUGH, P. S., PARKS, R. D.  
*Valence fluctuation phenomena*  
Rep. Prog. Phys. **44** (1981) 1
- [Lev88] LEVY, P. M.  
*Extraordinary Hall effect in Kondo-type systems: Contributions from anomalous velocity*  
Phys. Rev. B **38** (1988) 6779
- [Lov82] LOVE, D. P., WANG, F.-C., NAUGLE, D. G., TSAI, C. L., GIESSEN, B. C., CALLAWAY, T. O.  
*Electrical properties of  $Ca_{1-x}Al_x$  metallic glasses*  
Phys. Lett. A **90** (1982) 303
- [Mad99] MADEL, O.  
*Atomare Struktur und elektrischer Widerstand amorpher Na-Sn-Legierungen*  
Dissertation, TU-Chemnitz (1999)
- [Mad00] MADEL, C.  
*Elektronische Transporteigenschaften von amorphem und quasikristallinem Al-Cu-Fe*  
Dissertation, TU-Chemnitz (2000)
- [Mam00] MAMONTOV, E., EGAMI, T.  
*Structural defects in a nano-scale powder of  $CeO_2$  studied by pulsed neutron diffraction*  
J. Phys. Chem. Sol. **61** (2000) 1345
- [Mar81] MARTIN, R. M.  
*Fermi-Surface Sum Rule and its Consequences for Periodic Kondo and Mixed-Valence Systems*  
Phys. Rev. Lett. **48** (1982) 362
- [May94] MAYEYA, F. M., HOWSON, M. A.  
*Hall effect in amorphous calcium-aluminum alloys*  
Phys. Rev. B **49** (1994) 3167
- [Mei05] MEINHOLD, S.  
*Atomare Struktur und elektrischer Widerstand amorpher Al-Co-Schichten*  
Spezialisierungspraktikum, TU-Chemnitz (2005)
- [Mer67] MERZ, H., ULMER, K.  
*Position of lanthanum and lutetium in the periodic table*  
Phys. Lett. A **26** (1967) 6
- [Mik11] MIKETTA, L.  
*Amorphe Al-Mn-Legierungen auf der Mn-reichen Seite – Widerstand und Struktur*  
Bachelorarbeit, TU-Chemnitz (2011)

- [Miz83] MIZUTANI, U., MATSUDA, T.  
*Electronic properties of  $Ca_{1-x}Al_x$  metallic glasses*  
J. Phys. F **13** (1983) 2115
- [Miz04] MIZUTANI, U., TAKEUCHI, T., SATO, H.  
*Interpretation of the Hume-Rothery rule in complex electron compounds:  $\gamma$ -phase  $Cu_5Zn_8$  Alloy, FK-type  $Al_{30}Mg_{40}Zn_{30}$  and MI-type  $Al_{68}Cu_7Ru_{17}Si_8$  1/1-1/1-1/1 approximants*  
Prog. Mater. Sci. **49** (2004) 227
- [Miz11] MIZUTANI, U.  
*Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases*  
CRC Press (2011)
- [Mor94] MORTON, S. A., WALKER, C. G. H., MATTHEW, J. A. D., GREIGA, D., NORMAN, D.  
*Resonant photoemission studies of amorphous Ca based alloys*  
Surf. Sci. **307** (1994) 428
- [Mor95] MORTON, S. A., TURTON, J., GREIG, D.  
*A four-point probe to measure the electrical resistivity of alloys under UHV conditions*  
Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 3917
- [Mor96] MORTON, S. A., WALKER, C. G. H., GREIG, D., MATTHEW, J. A. D., NORMAN, D.  
*Plasmons in amorphous CaAl alloys determined from photoemission and electron energy loss spectroscopy*  
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **78** (1996) 511
- [Mot36] MOTT, N. F., JONES, H.  
*The Theory of the Properties of Metals and Alloys*  
Clarendon Press, Oxford (1936)
- [Mot72] MOTT, N. F.  
*The electrical resistivity of liquid transition metals*  
Philos. Mag. **26** (1972) 1249
- [Mue80] MUELLER, R., AGYEMAN, K., TSUEI, C. C.  
*Negative-temperature coefficients of electrical resistivity in amorphous La-based alloys*  
Phys. Rev. B **22** (1980) 2665
- [Mül07] MÜLLER, D.  
*Herstellung und Charakterisierung amorpher Al-Sc-Schichten*  
Diplomarbeit, TU-Chemnitz (2007)
- [Mül07a] MÜLLER, D.  
unveröffentlichte Daten aus [Mül07]
- [Nag75] NAGEL, S. R., TAUC, J.  
*Nearly-Free-Electron Approach to the Theory of Metallic Glass Alloys*  
Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 380
- [Nag10] NAGAOSA, N., SINOVA, J., ONODA, S., MacDONALD, A. H., ONG, N. P.  
*Anomalous Hall effect*  
Rev. Mod. Phys. **82** (2010) 1539
- [Nau86] NAUGLE, D. G., DELGADO, R., ARMBRÜSTER, H. T., CALLAWAY, O., REYNOLDS, D., MORUZZI, V. L.

- Electron transport in calcium-based metallic glasses*  
Phys. Rev. B **34** (1986) 8279
- [Neu06] NEUBERT, S.  
*Atomare Struktur und spezifischer elektrischer Widerstand amorpher AgSn-Schichten*  
Diplomarbeit, TU-Chemnitz (2006)
- [Ngu87] NGUYEN-MANH, D., MAYOU, D., MORGAN, G. J., PASTUREL, A.  
*The Hall coefficient and the derivative of the density of states in amorphous metals*  
J. Phys. F **17** (1987) 999
- [Now99] NOWAK, H., HÄUSSLER, P.  
*Concept of resonances in disordered metallic matter*  
J. Non-Cryst. Solids **250-252** (1999) 283
- [Noz74] NOZIÈRES, P.  
*A “fermi-liquid” description of the Kondo problem at low temperatures*  
J. Low Temp. Phys. **17** (1974) 31
- [Owe95] OWENS, J. M., TARTE, E. J., BERGHUIS, P., SOMEKH, R. E.  
*The Sputter Deposition of Cerium Oxide Thin Films for Superconducting Electronics*  
IEEE Trans. Appl. Supercon. **5** (1995) 1657
- [Pea76] PEARSON, W. B.  
*The valence of transition metal atoms in metallic alloys*  
Nature **263** (1976) 673
- [Pie93] PIERCE, F. S., BANCEL, P. A., BIGGS, B. D., GUO, Q., POON, S. J.  
*Composition dependence of the electronic properties of Al-Cu-Fe and Al-Cu-Ru-Si semi-metallic quasicrystals*  
Phys. Rev. B **47** (1993) 5670
- [Pie93a] PIERCE, F. S., POON, S. J., BIGGS, P. A.  
*Band-structure gap and electron transport in metallic quasicrystals and crystals*  
Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3919
- [Ple10] PLEUL, M.  
*Herstellung und Charakterisierung amorpher Al-Y-Schichten*  
Diplomarbeit, TU-Chemnitz (2010)
- [Ple10a] PLEUL, M.  
unveröffentlichte Daten aus [Ple10]
- [Poo92] POON, S. J.  
*Electronic properties of quasicrystals an experimental review*  
Adv. Phys. **41** (1992) 303
- [Pug30] PUGH, E. M.  
*Hall Effect and the Magnetic Properties of Some Ferromagnetic Materials*  
Phys. Rev. **36** (1930) 1503
- [Rae80] RAETHER, H.  
*Excitations of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*  
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980)

- [Ram85] RAMAKRISHNAM, T. V., COLEMAN, P., ANDERSON, P. W.  
*Anomalous Hall effect in Kondo and mixed valent systems*  
J. Magn. Magn. Mater. **47** (1985) 493
- [Rau87] RAUCHSCHWALBE, U., STEGLICH, F., de VISSER, A., FRANSE, J. J. M.  
*Magnetoresistance of Ce-based Kondo lattices: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and CeAl<sub>3</sub>*  
J. Magn. Magn. Mat. **63** (1987) 347
- [Rau06] RAUCHHAUPT, J.  
unveröffentlicht  
(2006)
- [Ray49] RAYNOR, G. V.  
*Progress in the theory of alloys*  
Prog. Met. Phys., **1** (1949) 1
- [Rem83] REMENYI, G., BRIGGSA, A., FLOUQUET, J., LABORDE, O., LAPIERRE, F.  
*Magnetoresistivity experiments on CeAl<sub>3</sub>*  
J. Magn. Magn. Mat. **31** (1983) 407
- [Ric85] RICHTER, R., ALTOUNIAN, Z., STROM-OLSEN, J. O.  
*The crystallization characteristics of Y-Al metallic glasses*  
J. Mater. Sci. Lett. **4** (1985) 1005
- [Ric87] RICHTER, R., ALTOUNIAN, Z., STROM-OLSEN, J. O., KÖSTER, U., BLANK-BEWERSDORFF, M.  
*Y<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>; a new Y-Al compound*  
J. Mater. Sci. **22** (1987) 2983
- [Ros87] ROSSITER, P. L.  
*The electrical resistivity of metals and alloys*  
University Press, Cambridge (1987)
- [Sam76] SAMWER, K., WINZER, K.  
*Magnetoresistivity of the Kondo-system (La,Ce)B<sub>6</sub>*  
Z. Phys. B **25** (1976) 269
- [Sch89] SCHALLER, A.  
*Stabilität und spezifischer Widerstand abschreckend kondensierter Fe-Sn- und Co-Sn-Schichten*  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1989)
- [Sch01] SCHULZE, S., DEUTSCHMANN, S., HIETSCHOLD, M.  
*BEUG – a fast and versatile software package for online analysis and evaluation of crystalline and amorphous diffraction patterns in the analytical TEM*  
Abstract Dreiländertagung Elektronenmikroskopie, Innsbruck (2001)
- [Sch02] SCHMIDT, T.  
*Atomcluster und elektronischer Transport in ikosaedrischen Quasikristallen*  
Diplomarbeit, TU-Chemnitz (2002)
- [Sch03] SCHMIDT, U., EISENSCHMIDT, C., SYROWATKA, F., BARTUSCH, R., ZAHRA, C. Y., ZAHRA, A. M.  
*Structure development in amorphous Al-La alloys*  
J. Phys. Cond. Mat. **15** (2003) 385

- [Sch06] SCHMIDT, T.  
*Saturated bonds and anomalous electronic transport in transition-metal aluminides*  
Dissertation, TU-Chemnitz (2006)
- [Sch10] SCHWARZ, W. H. E., RICH, R. L.  
*Theoretical Basis and Correct Explanation of the Periodic System: Review and Update*  
J. Chem. Educ. **87** (2010) 435
- SCHWARZ, W. H. E.  
*The Full Story of the Electron Configurations of the Transition Elements*  
J. Chem. Educ. **87** (2010) 444
- [She07] SHENG, H. W., LIU, H. Z., CHENG, Y. Q., WEN, J. P., LEE, L., LUO, W. K., SHASTRI, S. D., MA, E.  
*Polyamorphism in a metallic glass*  
Nat. Mat. **6** (2007) 192
- [Shi84] SHIRAKAWA, K., AOKI, K., MASUMOTO, T.  
*Thermal stability, magnetic and electrical properties in amorphous RE-Al alloys*  
J. Non.-Cryst. Sol. **61** (1984) 1371
- [Sin96] SINGLETON, M. F., MURRAY, J. L., NASH, P., MASSALSKI, T. B. (Hrsg.)  
*Binary Alloy Phase Diagrams*  
ASM International (1996)
- [Sin08] SINITSYN, N. A.  
*Semiclassical theories of the anomalous Hall effect*  
J. Phys. Cond. Mat. **20** (2008) 023201
- [Slu04] SLUCHANKO, N. E., BOGACH, A. V., GLUSHKOV, V. V., DEMISHEV, S. V., IGNATOV, M. I., SAMARIN, N. A., BURKHANOV, G. S., CHISTYAKOV, O. D.  
*Genesis of the anomalous Hall effect in CeAl<sub>2</sub>*  
J. Exp. Theor. Phys. **98** (2004) 793
- [Smi55] SMIT, J.  
*The spontaneous hall effect in ferromagnetics I*  
Physica **21** (1955) 877
- [Smi58] SMIT, J.  
*The spontaneous hall effect in ferromagnetics II*  
Physica **24** (1958) 39
- [Söd95] SÖDERLIND, P., ERIKSSON, O., JOHANSSON, B., WILLS, J.M., BORING, A. M.  
*A unified picture of the crystal structures of metals*  
Nature **374** (1994) 524
- [Sol03] SOLBRIG, H., LANDAURO, C. V.  
*Electronic transport parameters and spectral fine structure: From approximants to quasi-crystals*  
In: TREBIN, H.-R. (ed.)  
*Quasicrystals - Structure and Physical Properties*  
Wiley-VCH (2003)

- [Sol05] SOLBRIG, H., SCHMIDT, T.  
*Elektronische Interferenz und Elektronentransport in Übergangsmetall-Legierungen*  
Vortrag, TU-Chemnitz (2005)
- [Ste98] STEFANIK, T. S.  
*The Effect of Oxygen Partial Pressure on the Epitaxy of Cerium Oxide Films Deposited on Nickel Substrates*  
Masterarbeit, Massachusetts Institute of Technology (1998)
- [Ste05] STEPHAN, A.  
*Emergenz: Von der Unvorhersagbarkeit zur Selbstorganisation*  
Mentis-Verlag, 3. Auflage (2005)
- [Sti04] STIEHLER, M.  
*Herstellung und Charakterisierung amorpher Al-Cr-Schichten*  
Diplomarbeit, TU-Chemnitz (2004)
- [Sti07] STIEHLER M., RAUCHHAUPT J., GIEGENGACK U., HÄUSSLER P.  
*On modifications of the well-known Hume-Rothery rules: Amorphous alloys as model systems*  
J. Non-Cryst. Solids **353** (2007) 1886
- [Sti07a] STIEHLER M., GIEGENGACK U., BARZOLA-QUIQUIA, J., RAUCHHAUPT J., SCHULZE, S., HÄUSSLER P.  
*Peculiarities in the plasma resonance of binary amorphous Al-TM alloys*  
J. Phys. Chem. Sol. **68** (2007) 1244
- [Sti09] STIEHLER, M., MÜLLER D., HÄUSSLER, P.  
*Strukturelle und elektronische Charakterisierung binärer amorpher Al-Sc-Legierungen*  
Vortrag auf der 73. Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden (2009)
- [Stu82] STURM, K.  
*Electron energy loss in simple metals and semiconductors*  
Adv. Phys. A **31** (1982) 1
- [Suh65] SUHL, H.  
*Dispersion Theory of the Kondo Effect*  
Phys. Rev. A **138** (1965) 515
- [Sun08] SUN, B., BIAN, X., HU, J., MAO, T., ZHANG, Y.  
*Fragility of superheated melts in Al-RE (Ce, Nd, Pr) alloy system*  
Mater. Charact. **59** (2008) 820
- [Tol48] TOLANSKY, S.  
*Multiple-Beam Interferometry of Surfaces and Films*  
Oxford Univ. Press, London and New York (1948)
- [Tra05] TRAMBLY de LAISSARDIÈRE, G., NGUYEN-MANH, D., MAYOU, D.  
*Electronic structure of complex Hume-Rothery phases and quasicrystals in transition metal aluminides*  
Prog. Mater. Sci. **50** (2005) 679
- [Tsa84] TSAI, C. L., LU, F. C.  
*Electronic transport properties of La—Al and Ca—Al metallic glasses*  
J. Non-Cryst. Sol. **61** (1984) 1403



- [Tsa84a] TSAI, C. L., LU, F. C.  
*Electronic transport properties of La-Al metallic glasses*  
J. Appl. Phys. **55** (1984) 1945
- [Tsu78] TSUEI, C. C.  
*Anomalous electrical conduction in disordered and non-crystalline metallic conductors*  
Solid State Commun. **27** (1978) 691
- [Ver86] VERGER-GAUGRY, J.-L., GUYOT, P.  
*Plasmon Electron Loss Spectroscopy and Electrical Conductivity at 300 K of Crystals and Quasicrystals in AlMn and AlMnSi*  
J. Phys. Colloq. France **C3** (1986) 477
- [VSC03] Vernetztes Studium Chemie  
<http://www.vs-c.de>  
(2003)
- [Wal10] WALRITSCH, S.  
*Die Seltenen Erden und ihre Anwendungen*  
Berg- und Hüttenmännische Monatshefte **155** (2010) 17
- [Was75] WASEDA, Y., OHTANI, M.  
*Effective Interionic Potentials and Properties of Molten Noble and Transition Metals*  
Z. Naturforsch. **30a** (1975) 485
- [Was75a] WASEDA, Y., TAMAKI, S.  
*The structures of 3d-transition metals in the liquid state*  
Philos. Mag. **32** (1975) 273
- [Was77a] WASEDA, Y., TAMAKI, S.  
*The structure of rare earth metals in the liquid state*  
Philos. Mag. **36** (1977) 1
- [Was80] WASEDA, Y.  
*The Structure of Non-Crystalline Materials*  
McGraw-Hill, New York (1980)
- [Web11] WebElements  
<http://www.webelements.com>  
(2011)
- [Weh92] WEHRLE, V., MÜLLER, T., SCHRÖDER, A., SÜRGERS C., v. LÖHNEYSSEN, H.  
*Heavy-fermion behavior and spin-glass freezing in Si-stabilized amorphous alloys based on UPt<sub>3</sub>*  
Z. Phys. B **89** (1992) 161
- [Wei81] WEISSMANTEL, C., HAMANN, C.  
*Grundlagen der Festkörpertheorie*  
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1981)
- [Wen74] WENGER, A., STEINEMANN, S.  
*Charge Transfer in Transition Metal Alloys - A Soft X-ray study*  
Helv. Phys. Acta **47** (1974) 321
- [Wer04] WERNER, J., PLYUSHCHAY, I., HÄUSSLER, P.  
*Widerstand, Thermokraft und Struktur amorpher Al<sub>100-x</sub>Ti<sub>x</sub>-Legierungen*

Vortrag auf der 68. Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden (2004).

- [Wil75] WILSON, K. G.  
*The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem*  
Rev. Mod. Phys. **47** (1975) 773
- [Woh84] WOHLLEBEN, D., RÖHLER, J.  
*The valence of cerium in metals (invited)*  
J. Appl. Phys. **55** (1984) 1904
- [Zen09] ZENG, Q.-S., DING, Y., MAO, W. L., LUO, W., BLOMQVIST, A., AHUJA, R., YANG, W., SHU, J., SINOGEIKIN, S. V., MENG, Y., BREWE, D. L., JIANG, J.-Z., MAO, H.-K.  
*Substitutional alloy of Ce and Al*  
Proc. Natl. Acad. Sci. USA **106** (2009) 2515
- [Zen10] ZENG, Q. S., STRUZHUKIN, V. V., FANG, Y. Z., GAO, C. X., LUO, H. B., WANG, X. D., LATHE, C., MAO, W. L., WU, F. M., MAO, H.-K., JIANG, J. Z.  
*Properties of polyamorphous  $Ce_{75}Al_{25}$  metallic glasses*  
Phys. Rev. B **82** (2010) 054111
- [Zen10a] ZENG, Q. S., DING, Y., MAO, W. L., YANG, W., SINOGEIKIN, S. V., SHU, J., MAO, H.-K., JIANG, J. Z.  
*Origin of Pressure-Induced Polyamorphism in  $Ce_{75}Al_{25}$  Metallic Glass*  
Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 105702
- [Zen11] ZENG, Q. S., ROTUNDU, C. R., MAO, W. L., DAI, J. H., XIAO, Y. M., CHOW, P., CHEN, X. J., QIN, C. L., MAO, H.-K., JIANG, J. Z.  
*Low temperature transport properties of Ce-Al metallic glasses*  
J. Appl. Phys. **109** (2011) 113716
- [Zen11a] ZENG, Q., SHENG, H., DING, Y., WANG, L., YANG, W., JIANG, J.-Z., MAO, W. L., MAO, H.-K.  
*Long-Range Topological Order in Metallic Glass*  
Science **332** (2011) 1404
- [Zha03] ZHANG, B. H., BIAN, X. F., WANG, Y.  
*Microstructural characterization of rapidly solidified  $Al_{90}Ce_{10}$  alloy*  
Philos. Mag. **83** (2003) 827
- [Zha09] ZHANG, H., WANG, S. C., XUE, D., CHEN, Q., LI, Z. C.  
*Preparation of nanocrystalline  $CeO_2$  by nanocasting with mesoporous silica*  
J. Phys. Conf. Ser. **152** (2009) 012070
- [Zim61] ZIMAN, J. M.  
*A theory of the electrical properties of liquid metals - I: The monovalent metals*  
Philos. Mag. **6** (1961) 1013
- [Zim74] ZIMAN, J. M.  
*Prinzipien der Festkörpertheorie*  
Akademie Verlag, Berlin (1974)

## **Erklärung gemäß Promotionsordnung §6(2)4**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und nur die angegebene Literatur und die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Die Stellen, die in Sinn und Wortlaut anderen Werken entnommen wurden, habe ich entsprechend gekennzeichnet. Ich habe weder früher noch derzeit an anderer Stelle ein Promotionsverfahren beantragt. Die aktuell gültige Promotionsordnung der Fakultät der Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz ist mir bekannt.

Chemnitz, 15. November 2011



# Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mich beim Anfertigen der vorliegenden Arbeit unterstützt haben.

Zuerst ist da natürlich Prof. Häussler zu nennen, der nicht nur das Thema, sondern auch die notwendigen materiellen Mittel und sich selbst für viele Diskussionen zur Verfügung gestellt hat. Für Einblicke in die theoretischen Hintergründe danke ich Herrn Prof. Solbrig sehr herzlich.

Weiterer Dank auf wissenschaftlichem Gebiet gebührt „meinen“ Diplomanden Dipl.-Phys. Uta „echt, oder was“ Giegengack, Dipl.-Phys. Danny „ $\mu$ “ Müller und Dipl.-Phys. Michael „Multi“ Pleul, deren Ergebnisse ich intensiv verwerten konnte. Dank gilt auch Herrn Dr. Steffen Schulze, der die Untersuchungen mit dem TEM durchgeführt hat und Herrn Torsten Jagemann für die EDX-Messungen.

Für die Versorgung mit flüssigem Helium möchte ich mich bei Frau Dipl.-Ing. h.c. Christa Friedemann, Herrn Dipl.-Ing. René Krone und Herrn Dipl.-Phys. Wolfgang-Hartmut Lißner bedanken. Für die Vorbereitung der Substrate und die Bestimmung der Schichtdicken bedanke ich mich bei Frau Evelin Straube.

Bei allen anderen, nicht namentlich erwähnten Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Physik dünner Schichten“ bedanke ich mich für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre. Für die Updates der Auswertesoftware *edda* bedanke ich mich bei Dipl.-Phys. Dirk Hauschild.

Weitere Anerkennung gilt dem Team der feinmechanischen Werkstatt um Herrn Frank Sternkopf und den Buum (dt. Buben) aus der Elektronikwerkstatt.

Dr. Steffen Seeger und Dipl.-Phys. Dennis Nissen danke ich für das Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit und die damit verbundenen Diskussionen.

Für die moralische Unterstützung danke ich meinen Freunden, speziell der „Arbeitsgruppe Optophysik“.

Als letztes, doch nicht zuletzt, danke ich meinen Eltern für die Unterstützung in jeglicher Hinsicht während der vergangenen Jahre.



# Lebenslauf

Name	Martin Stiehler
Geburtsdatum	04.06.1979
Geburtsort	Schlema, jetzt Bad Schlema
2004	Diplomarbeit zum Thema „Herstellung und Charakterisierung amorpher Al-Cr-Schichten“
2005-2011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Professur „Physik Dünner Schichten“ der Technischen Universität Chemnitz
2012	Promotion zum Thema „Strukturelle und elektronische Eigenschaften binärer amorpher Aluminiumlegierungen mit Übergangsmetallen und Metallen der Seltenen Erden“